

SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND PROCESSING METHOD THEREFOR

Patent Number: JP4184435
Publication date: 1992-07-01
Inventor(s): OBAYASHI KEIJI
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP4184435
Application Number: JP19900314526 19901120
Priority Number(s):
IPC Classification: G03C7/36; G03C7/305
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain high color developing property and to suppress changes in photographic properties at the time of continuous processing by incorporating a specified coupler and a compd. releasing a bleaching accelerator or a precursor thereof by a reaction with the oxidized body of an arom. prim. amine developing agent.

CONSTITUTION:A coupler represented by formula I and a compd. releasing a bleaching accelerator or a precursor thereof by a reaction with the oxidized body of an arom. prim. amine developing agent are incorporated into a silver halide color photographic sensitive material with a silver halide emulsion layer on the base. In the formula I, R<1> is a group of nonmetallic atoms required to form a 5-membered unsatd. hetero ring, R<2> is H, etc., R<3> is alkyl, etc., and X is a group releasable at the time of a reaction with the oxidized body of an arom. prim. amine developing agent. A concrete example of the coupler represented by the formula I is represented by formula I-1 and that of the compd. releasing a bleaching accelerator by formula II. Superior graininess and sharpness are reduced and changes in photographic properties at the time of continuous processing can be suppressed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Best Available Copy

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-184435

⑮ Int. Cl.

G 03 C 7/36
7/305

識別記号

庁内整理番号

7915-2H
7915-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)7月1日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全80頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその処理方法

⑰ 特 願 平2-314526

⑱ 出 願 平2(1990)11月20日

⑯ 発 明 者 御 林 辰 司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式
社内

⑰ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明細書の抄写(内容に変更なし)

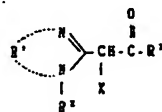
明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその処理方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に、少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を設けたハロゲン化銀カラー写真感光材料が、下記一般式(1)で表わされるカブラー及び芳香族系1級アミン現像薬酸化物との反応により漂白促進剤もしくはその前駆体を放出する化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)

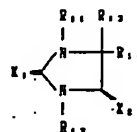


(式中 R¹ は、
-N< 残基とともに5員の
-N< 環を形成するのに必要な非金属原子群

を表わし、R² は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基もしくは複素環基を表わし、R³ はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基もしくは-N< R⁴ R⁵ を表わし、R⁴ および R⁵ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基もしくは複素環基を表わし、X は芳香族1級アミン現像主剤の酸化物と反応したとき離脱し得る基を表わす。)

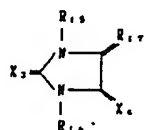
(2) 下記一般式(S-1)及び/または(S-2)で表わされる化合物を含有することを特徴とする請求項(1)のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(S-1)



(式中、 X_1 および X_2 は酸素原子または $-NH$ 基、 R_{11} および R_{12} は水素原子、アシル基または置換基を有してもよい炭化水素残基、 R_{13} および R_{14} は水素原子、水酸基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよい炭化水素残基または $-OR$ 基 (R は置換基を有してもよい炭化水素残基) を表わし、 R_{13} と R_{14} は連結して 5 ~ 6 員飽和炭素環を形成してもよい。ただし R_{11} および R_{12} は水酸化メチル基であることはなく、また X_1 および X_2 がともに酸素原子であってしかも R_{13} および R_{14} がともに置換基を有してもよいアミノ基以外の基であるときまたは R_{13} と R_{14} が連結して 5 ~ 6 員飽和炭素環を形成するときには R_{11} および R_{12} の少なくとも 1 つは水素原子である。)

一般式 (S-II)



光材料の経時保存性を改良するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の迅速処理に関するものである。

(従来の技術)

ハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下、単に感光材料と略称する)、特に露光用カラー感材においては、高感度で画質(鮮鋭度、粒状性、色再現性など)に優れ、安定した写真性能が得られ、かつ処理後の画像堅牢性に優れた感光材料が強く要望されている。

減色法カラー写真においては、カラー写真画像を形成するイエローカブラーとしては一般に活性メチレン(メチン)基を有するアシルアセトアニリド型カブラーが知られている。しかしながら、これらカブラーから形成される色素は発色強度が低く、また色素形成速度も小さいという欠点を有している。

特に、これらカブラーをいわゆる現像抑制剤放出(DIR)カブラーとして使用する場合には低活であるために多量使用しなければならず、色像

(式中、 X_1 および X_2 は酸素原子または $-NH$ 基、 R_{11} および R_{12} は水素原子、アシル基または置換基を有してもよい炭化水素残基、 R_{13} は置換基を有してもよいイミノ基または置換基を有してもよい炭化水素残基を表わす。ただし R_{13} および R_{14} は水酸化メチル基であることはなく、また X_1 および X_2 がともに酸素原子であってしかも R_{13} が置換基を有してもよい炭化水素残基であるときには R_{11} および R_{12} の少なくとも 1 つは水素原子である。)

(3) 請求項(1)または(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を、発色現像処理工程終了後の全処理時間が3分15秒以内の現像処理をすることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその処理方法に関するものである。より詳しくは写真性、画質、撮影後発色現像処理までの間の堅

牢性、色相、製造コスト等が問題になっていた。

上記欠点を改良する目的で、イエローカブラーとして特開平1-233452号、現像抑制剤放出型を含めた難溶性イエローカブラーとして特開昭51-104825号のアゾリルアセト型カブラー、特開昭52-82423号、特開平1-233451号及び同2-28645号等にアゾリルアセトアニリド型カブラーが提案され、あるいは米国特許第3,632,345号には本発明のカブラーと類似のカブラーが記載され、提案されている。

しかし、これらのカブラーにおいても色素形成速度や色像の堅牢性が十分なものでなかったり、画質や写真性が十分でないという問題のあることが明らかになって来た。

一方、当業界においては、処理の迅速化、即ち、処理の所要時間の短縮が強く求められており、特に処理時間の半分近くを占める脱銀工程の短縮は大きな課題となっている。

従来、脱銀工程を迅速化する手段として、Fイ

特許第866、605号明細書に記載されている、アミノポリカルボン酸第2鉄錯塩とチオ硫酸塩を1液に含有せしめた漂白定着液が知られている。しかしながらこの場合には、元来、酸化力(漂白力)の強いアミノポリカルボン酸第2鉄錯塩を、還元力を有するチオ硫酸塩と共存させるので、その漂白力は著しく弱まり、特に高感度、高感量の顕影用カラー感光材料に対し、十分な脱色せしめるのは極めて困難であって実用に供し得ないという欠点があった。

これに対し、漂白力を高める方法として、種々の漂白促進剤を漂白浴や漂白定着浴或いはこれらの前浴に添加する方法が提案されている。このような漂白促進剤は、例えば、米国特許第3,893,858号明細書、英国特許第1,138,842号明細書、特開昭53-141623号公報に記載されている如き種々のメルカプト化合物、特開昭53-95630号公報に記載されている如きジスルフィド結合を有する化合物、特公昭53-9854号公報に記載されている如きチアゾリジ

ン誘導体、特開昭53-94927号公報に記載されている如きイソチオ尿素誘導体、特公昭45-8506号公報、特公昭49-26586号公報に記載されている如きチオ尿素誘導体、特開昭49-42349号公報に記載されている如きチオアミド化合物、特開昭55-26506号公報に記載されている如きジチオカルバミン酸塩類、米国特許第4552834号明細書に記載されている如きアリーレンジアミン化合物等である。

これらの漂白促進剤の中には、確かに漂白促進結果を示すものがあるが、高感度であったり又漂白能を有する浴中での安定性が不十分であったり、更には漂白促進効果自体がまだ不十分であったりして、実用性の面において満足できるまでに至っていない。

また前述の種々の漂白促進剤を漂白浴、漂白定着浴あるいはこれらの前浴に含有させて処理を行ない、しかも該漂白促進剤がメルカプト基を有する化合物である場合には、これらのメルカプト化合物が感光材料の乳剤層において未現像のハロゲ

ン化銀又は漂白反応により生成されるハロゲン化銀と難溶性の銀塩を形成し、定着剤により可溶化されず、定着不良の状態になることがある。

さらに、漂白定着能を有する処理浴を用い、補充を行ないながら、連続的に処理を行なう方法においては、該漂白定着浴中に銀イオンが蓄積される。この銀イオンは該メルカプト化合物と難溶性の銀塩を形成し、特に補充量を低減した処理においては定着剤により可溶化されず、定着不良の状態は益々大きくなる。

以上のように漂白浴、漂白定着浴又はこれらの前浴に漂白促進剤を使用することには多くの制限があった。

上述に加え、前記の漂白促進剤であるメルカプト化合物又はそれらの前駆体を感光材料中に存在させて処理する方法も知られている。しかしながら該メルカプト化合物を感光材料に含有させた場合には、写真性への影響が大きいこと及び感光材料中の未現像部のハロゲン化銀と該メルカプト化合物が難溶性塩を形成することなどの理由で、こ

の方法にも多くの問題点がある。

これに対して、リサーチ・デ・スクロージャー Item No 24241号、同11449号及び特開昭61-201247号明細書には、漂白促進化合物放出型カプラーに関する記載がある。

確かにこれらのカプラーの使用は上述の問題点や漂白促進効果の改良はある程度認められるが、特に、発色現像処理後の脱膜工程の処理時間を短縮した迅速処理の場合には、漂白・脱膜効果は十分とは言えず色再現上問題になることが明らかになった。

更に、迅速処理に加えて、低補充量の連続処理を行うとき、この脱膜性は悪化し実用化を益々困難なものとしている。

もう1つには、これら漂白促進剤放出化合物を感光材料に含有させた場合には、発色現像処理で放出される漂白促進剤がハロゲン化銀に作用して写真性能を変動させたり、感光材料の膜中から溶出した漂白促進剤が処理液中に蓄積し、連続処理時に後続の感光材料に作用し、写真性能、漂白、

脱膜に影響を与える。特に、迅速処理に加えて、低補充量の連続処理を行うときこの影響はますます大きくなるという問題が生じてきた。

(発明が解決しようとする課題)

従って、本発明の目的の第1は脱膜性を改良することにより画質を良好し、かつ高い発色性と連続処理時の写真性変動が小さい感光材料を提供することにある。第2は感光材料の発色現像処理前の経時安定性を改良した感光材料を提供することにある。第3は上述の目的を達成するとともに処理時間の短縮された迅速処理方法を提供することにある。

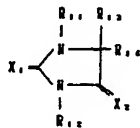
(課題を解決するための手段)

本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を設けたハロゲン化銀カラー写真感光材料が、下記一般式(1)で表わされるカブラー及び芳香族系！級アミン現像薬酸化物との反応により漂白促進剤もしくはその前駆体を放出する化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成でき

し得る基を表わす。)

さらに、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料に次の一般式(S-1)及び/または(S-2)で表わされる化合物を含有し、これら感光材料を発色現像処理工程終了後の処理の全処理時間が3分15秒以内の現像処理を行うことによってより確実に達成できることが見出された。

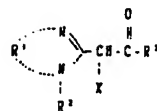
一般式(S-1)



(式中、X₁ および X₂ は酸素原子または-NH基、R₁ および R₂ は水素原子、アシル基または置換基を有してもよい炭化水素残基、R₃ および R₄ は水素原子、水酸基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよい炭化水素残基または-OR基(Rは置換基を有してもよい炭化水素残基)を表わし、R₁とR₂は連結して5

た。

一般式(1)

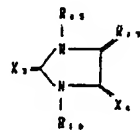


(式中R¹は 残基とともに5員の

不飽和複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、R²は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基もしくは複素環基を表わし、R³はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基もしくは-N^{R4}_{R5}を表わし、R⁴およびR⁵はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基もしくは複素環基を表わし、Xは芳香族一級アミン現像薬の酸化物と反応したとき脱膜

～6員飽和炭素環を形成してもよい。ただしR₁およびR₂は水酸化メチル基であることはなく、またX₁およびX₂がともに酸素原子であってもしかもR₁およびR₂がともに置換基を有してもよいアミノ基以外の基であるときまたはR₁とR₂が連結して5～6員飽和炭素環を形成するときにはR₁およびR₂の少なくとも1つは水素原子である。)

一般式(S-II)

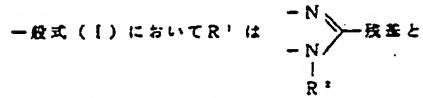


(式中、X₁ および X₂ は酸素原子または-NH基、R₁ および R₂ は水素原子、アシル基または置換基を有してもよい炭化水素残基、R₃ は置換基を有してもよいイミノ基または置換基を有してもよい炭化水素残基を表わす。ただしR₁およびR₂は水酸化メチル基であることはなく、ま

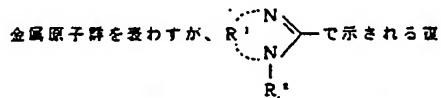
特開平4-184435 (6)

たX、およびX、がともに酸素原子であってしかもR₁が置換基を有してもよい炭化水素残基であるときにはR₁、およびR₁、の少なくとも1つは酸素原子である。)

以下に本発明に用いる一般式(1)で表わされるカブラーについて詳しく述べる。

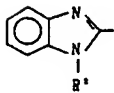


共に5員の不飽和複素環を形成するのに必要な非

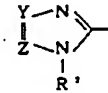


素環において2個の窒素原子、1個の炭素原子の他の2個の環形成原子はそれぞれ独立に炭素原子、窒素原子、酸素原子、セレン原子もしくはテルル原子であるが、好ましいものは炭素原子および窒素原子である。この複素環は置換されていてもよく、また他の縮合環を有していてもよい。これらの縮合環は更に置換されていてもよい。

上記複素環としては、下記一般式(A)および(B)で表わされるものが特に好ましい。



一般式(A)



一般式(B)

一般式(A)および(B)においてR²は一般式(1)におけるR²と同義であり、一般式(B)においてY、Zはそれぞれ独立に炭素原子もしくは窒素原子を要す。尚、一般式(A)および(B)で表わされる複素環は、置換基を有していてもよい。

一般式(1)においてR³、R³、R³およびR³で表わされるアルキル基としては炭素数1~30であり、特に1~20が好ましく、直鎖または分岐、環状または環状のいずれであってもよく、たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソアミル、2-エチルヘキシル、ドデシル、シクロヘキシルなどが挙げられるが、これらは更に置換されていてもよい。

一般式(1)においてR³、R³、R³およびR³で表わされるアルケニル基としては炭素数1

~30であり、特に1~20が好ましく、環状または環状のいずれであってもよく、たとえばビニル、アリル、1-メチルビニル、1-シクロペンテニル、1-シクロヘキセニルなどが挙げられるが、これらは更に置換されていてもよい。

一般式(1)においてR³、R³、R³およびR³で表わされるアルキニル基としては炭素数1~30であり、特に1~20が好ましく、たとえばエチニル、1-プロピニル、3、3-ジメチル-1-ブチニルなどが挙げられるが、これらは更に置換されていてもよい。

一般式(1)においてR³、R³、R³およびR³で表わされる芳香族基としては炭素数6~20であり、特に6~10が好ましく、たとえばフェニル、ナフチル、アントラセニルなどが挙げられるが、これらは更に置換されていてもよい。

一般式(1)においてR³、R³、R³およびR³で表わされる複素環基としては、5~7員環が好ましく、複素原子としては窒素、酸素および硫黄原子が好ましく、炭素数は1~10が好まし

く、たとえば2-フリル、2-チエニル、2-ビリジル、2-ピリミジル、2-イミダゾリル、2-(1,3-オキサゾリル)などが挙げられるが、これらは更に置換されていても良い。

一般式(I)においてR'で置換されるアルコキシ基は-O-R'で置換され、ここでR'はアルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基を表わし、これらは前述のアルキル基、アルケニル基およびアルキニル基と同義であり、たとえばメトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、イソアミルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ラウリルオキシ、アリルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ビニルオキシ、エチニルオキシなどが挙げられるが、更にこれらは置換されていても良い。

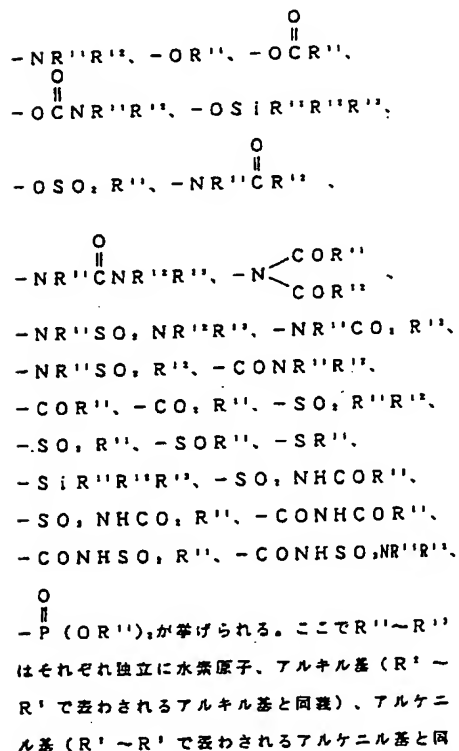
一般式(I)においてR'で表わされるアリールオキシ基は-O-R'で置換され、ここでR'は前述の芳香族基と同義であり、たとえばフェノキシ、1-ナフトキシ、2-ナフトキシ、1-アンスリルオキシ、9-アンスリルオキシなどが挙

げられるが、更にこれらは置換されていても良い。

一般式(I)においてR'で置換される複素環オキシ基は-O-R'で置換され、ここでR'は前述の複素環基と同義であり、たとえば2-フリルオキシ、2-チエニルオキシ、2-ビリジルオキシ、2-ピリミジルオキシ、2-イミダゾリルオキシ、2-(1,3-オキサゾリル)オキシなどが挙げられるが、更にこれらは置換されていても良い。

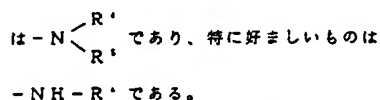
一般式(I)においてR', R'', R''', R'', R'', R'', R''および一般式(A)、

(B)で表わされる複素環に置換可能な置換基としては、例えばアルキル基(R''~R''で表わされるアルキル基と同義)、アルケニル基(R''~R''で表わされるアルケニル基と同義)、アルキニル基(R''~R''で表わされるアルキニル基と同義)、芳香族基(R''~R''で表わされる芳香族基と同義)、複素環基(R''~R''で表わされる複素環基と同義)、ハロゲン原子(たとえばフッ素、塩素、臭素原子)、シアノ基、ニトロ基、



環)、アルキニル基(R''~R''で表わされるアルキニル基と同義)、芳香族基(R''~R''で表わされる芳香族基と同義)もしくは複素環基(R''~R''で表わされる複素環基と同義)を表わす。

一般式(I)においてR'として好ましいものは



一般式(I)においてR'が-NH-R'で置換されるとき、R'として好ましいものは芳香族基であり、特に好ましいものはフェニル基である。

一般式(I)においてXは芳香族第1級アミン発色現像主薬の鹽化体との反応により生成した基であるが、該カブラーをD I Rカブラー等の写真的有用基放出カブラーとして用いる場合には、Xとして写真的有用基もしくはそのプレカーサーとしての性質を兼ね備えたものを用いるべきである。

一般式(I)で示されるカブラーを写真的有用基放出カブラーとして用いない場合、Xは下記一

一般式(II)または(III)で表わされる基であることが望ましい。

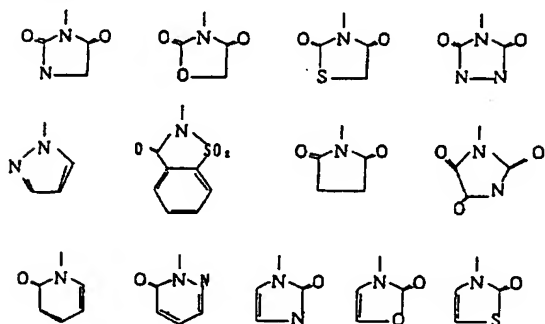


一般式(II)



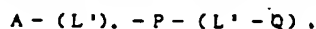
一般式(III)

一般式(II)において、R'は活性点に結合した空素原子と共に5または6員環を形成するに必要な非金属原子群を表わすが、一般式(II)で表わされる複素環骨格の具体例としては下記のもの挙げられる。

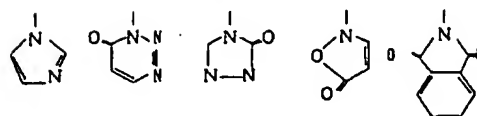


芳香族基(好ましくは炭素数6~10、たとえばフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル)または複素環基(好ましくは炭素数1~10、たとえば2-フリル、2-チエニル、2-ピロリル、3-ピラゾリル、2-イミダゾリル、2-ピリジル、2-(1,3-オキサゾリル)、2-ピリミジル)を表わすが、好ましいものは芳香族基であり、更に好ましくはフェニル基である。R'は種々の置換基を有していても良く、置換基の例としては、一般式(I)におけるR'¹~R'⁴、R''~R'''および一般式(A)、(B)の置換基として列記したと同様のものを挙げる事ができる。

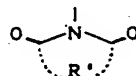
一般式(I)で示されるカプラーは写真的有效基放出カプラーとして用いるのに適しているが、DIRカプラーとして用いるのに最も適している。該カプラーをDIRカプラーとして用いる場合、一般式(I)において好ましくはXは、カプラー現像剤Aと結合した形で下記一般式(V)で示される。



一般式(V)



これら複素環骨格のうち特に好ましいものは、下記一般式(IV)で示されるものである。ここでR'は5員複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。



一般式(IV)

これらの複素環の空素原子、炭素原子は置換基を有していても良く、置換基の例としては、一般式(I)におけるR'¹~R'⁴、R''~R'''および一般式(A)、(B)の置換基として列記したと同様のものを挙げる事ができる。

一般式(III)において、R'はアルキル基(好ましくは炭素数1~20、たとえばメチル、エチル、プロピル、t-ブチル、イソアミル、アリル)。

一般式(V)においてAは一般式(I)においてXを除いたカプラー成分を表わし、Pは現像抑制作用を示す化合物の基本部分を表わし、カプラーのカップリング位と直接(a=0のとき)または連結基L¹を介して(a=1のとき)結合される。

一般式(V)においてQは連結基L¹を介してPと結合し、Pの現像抑制作用を発現させる置換基を表わし、L¹で表わされる連結基は現像液中で切断される化学結合を含むものである。

一般式(V)においてaは0、1または2を表わし、aが2のときL¹は同じものまたは異なるものを表わし、bは0~2の整数を表わすが好ましくは1もしくは2でありbが2を表わすとき、L¹・Qはそれぞれ同一でも異なってもよい。

一般式(V)で示されるカプラーは、発色現像剤の酸化生成物とカップリングした後、



$\bullet L^1-P-(L^1-Q) \cdot$ を放出する。後者はただちにL¹がはずれ $\bullet P-(L^1-Q) \cdot$ と

特開平4-184435 (B)

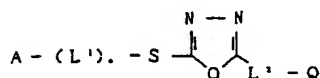
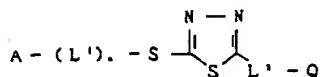
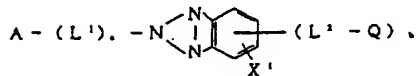
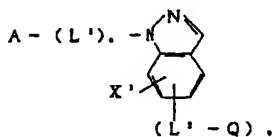
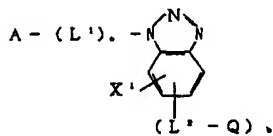
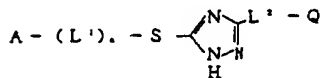
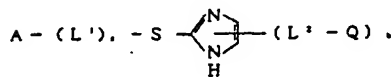
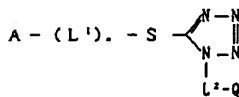
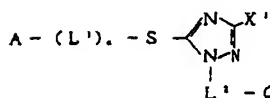
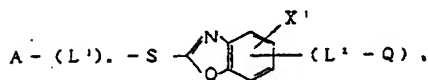
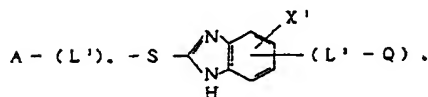
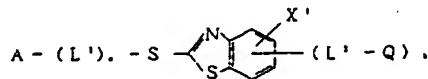
なる。

① $P-(L^1-Q)$ 、は現像抑制作用を示しながら感光層を拡散し、一部発色現像処理液中に流出する。処理液中に流出した① $P-(L^1-Q)$ 、は L^1 に含まれる化学結合部分において速やかに分解し、すなわち P と Q の連結が切断されて現像抑制性の小さい P に水溶性基のついた化合物が現像液中に残ることになり現像抑制作用は実質的に消失する。

結局、処理液中に、現像抑制性をもつ化合物は蓄積されず、処理液を繰り返し再利用することが可能となるばかりでなく、感光材料中に充分な量の DIR カプラーを含ませることが可能となった。

P で表わされる現像抑制剤の基本部分としては、二価の含窒素複素環基又は含窒素複素環チオ基があり、複素環チオ基としては例えばテトラゾリルチオ基、ベンズチアゾリルチオ基、ベンズイミダゾリルチオ基、ベンズオキサゾリルチオ基、チアジアゾリルチオ基、オキサジアゾリルチオ基、トリアゾリルチオ基、イミダゾリルチオ基などが挙

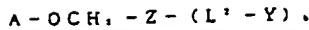
げられる。一般式 (V) においてその具体例を $A-(L^1)$ 、-基および (L^1-Q) 、基の置換位置とともに次に示す。



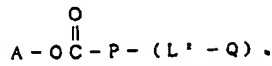
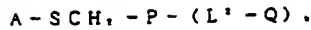
ただし上式において、 X^1 で表わされる置換基は一般式 (V) においては P の部分に含まれるものであり、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルカンアミド基、アルケンアミド基、アルコキシ基、スルホンアミド基又は芳香族基を表わす。

一般式 (V) において Q で表わされる基の例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、芳香族基、アラルキル基又は複素環基が挙げられる。

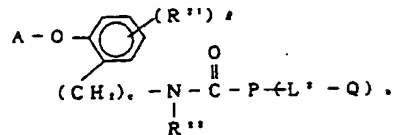
一般式 (V) において L^1 で表わされる連結基としてはたとえば次に示すものがあげられる。A および $P-(L^2-Q)$ 、とともに示す。



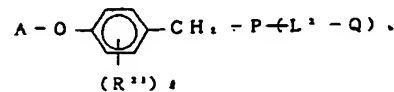
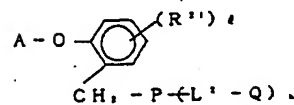
(米国特許第4,148,396号に記載の連結基)



(西独公開特許第2,626,315号に記載の連結基)



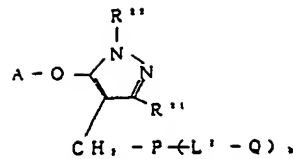
(西独公開特許第2,855,697号に記載の連結基、cは0~2の整数を扱う。)



抑制剤(H-P-(L¹-Q))を放出する。したがってL¹で表わされる基を持たないDIRカプラー(一般式(V)においてa=0の場合)と本発明の効果は同じである。

一般式(V)においてL¹には、現像液中で開裂する化学結合が含まれる。このような化学結合として、下表に挙げる例が含まれる。これらはそれぞれ発色現像液の成分であるヒドロキシイオンもしくはヒドロキシルアミンなどの求核試薬により開裂するので本発明の効果を得られる。

L ¹ に含まれる化学結合	左記結合の開裂反応 (OH ⁻ との反応)
-COO-	-COOH + HO-
$\text{H}-\text{NCOO}-$	-NH ₂ + HO-
-SO ₃ O-	-SO ₃ H + HO-
-OCH ₂ CH ₂ SO ₃ -	-OH + CH ₂ =CHSO ₃ -
$\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	-OH + HO-
$\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	-NH ₂ + HO-



R¹¹は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アニリノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アリール基、カルボキシ基、スルホ基、シクロアルキル基、アルカンスルホニル基、アリールスルホニル基またはアシル基を表わし、

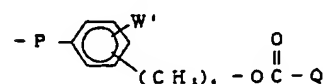
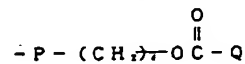
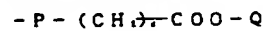
R¹²は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、シクロアルキル基または芳香族基を表わし、

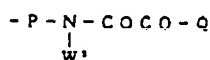
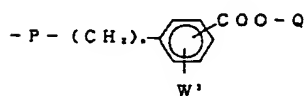
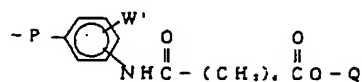
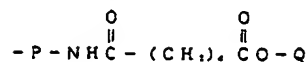
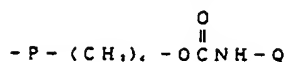
ℓは1または2を表わし、ℓが2のときはR¹¹どうして結合環を形成してもよい。

これらのDIRカプラー(一般式(V)においてa=1の場合)では、現像主薬の酸化体と反応した後放出される離脱基は、ただちに分解し現像

前表中に示した二価の連結基はPと直接もしくはアルキレン基または(おおよび)フェニレン基を介在して連結し、他方Qと直接連結する。アルキレン基またはフェニレン基を介在してPと連結する場合、この介在する二価基の部分に、例えばエーテル結合、アミド結合、カルボニル基、チオエーテル結合、スルホン基、スルホンアミド結合および尿素結合を含んでもよい。

L¹で表わされる連結基としては、たとえば次に示す例が好ましい。Pの置換位置およびQの置換位置とともに次に示す。





ただしdは0から10、好ましくは0～5の整数を表わす。W'は水素原子、ハロゲン原子、炭

素原子、ニトロ基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数1～4のアルカンスルホニル基、炭素数6～10のアリールスルホニル基、炭素数1～5のアルカンアミド基、アニリノ基、ベンズアミド基、炭素数1～6のアルキル置換カルバモイル基、カルバモイル基、炭素数6～10のアリール置換カルバモイル基、炭素数1～4のアルキルスルホンアミド基、炭素数6～10のアリールスルホンアミド基、炭素数1～4のアルキルチオ基、炭素数6～10のアリールチオ基、フタルイミド基、スクシンイミド基、イミダゾリル基、1, 2, 4-トリアゾリル基、ピラゾリル基、ベンズトリアゾリル基、フリル基、ベンズチアゾリル基、炭素数1～4のアルキルアミノ基、炭素数1～8のアルカノイル基、ベンゾイル基、炭素数1～8のアルカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基、シアノ基、テトラゾリル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、メルカプ

ト基、スルホ基、アミノ基、炭素数1～8のアルキルスルファモイル基、炭素数6～10のアリールスルファモイル基、メルホリノ基、炭素数6～10のアリール基、ピロリジニル基、ウレイド基、ウレタン基、炭素数1～6のアルコキシ置換カルボニル基、炭素数6～10のアリールオキシ置換カルボニル基、イミダゾリジニル基または炭素1～6のアルキリデンアミノ基などから選ばれる。

X'およびQで表わされるアルキル基またはアルケニル基はくわしくは炭素数1～10、好ましくは1～6の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、またはアルケニル基を表わし、好ましくは炭

素数1～10、好ましくは1～5のアルキル基、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルカンアミド基、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルコキシ基、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、炭素数1～10、好ましくは1～5のアルカンスルホンアミド基、アリール基、カルバモイル基、炭素数1～10、好ましくは1～5のN-アルキルカルバモイル基、ニトロ基、シアノ基、アリールスルホンアミド基、スルファモイル基およびイミド基などから選ばれる。W'は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基またはアルケニル基を表わし、W'は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～6のアルコキシ基またはアルキル基を表わし、pは0から6の整数を表わす。

X'で表わされるアルカンアミド基またはアルケンアミド基はくわしくは炭素数1～10、好ましくは1～5の直鎖、分岐鎖または環状のアルカンアミド基またはアルケンアミド基を表わし、置換基を有してもよく置換基としては前記アルキル基およびアルケニル基のところで列挙した置換基などから選ばれる。

X'で表わされるアルコキシ基はくわしくは炭素数1～10、好ましくは炭素数1～5の直鎖、分岐鎖または環状のアルコキシ基を表わし、置換基を有してもよく、置換基としては前記アルキル

基またはアルケニル基のところで列挙した置換基などから選ばれる。

Qで表わされる芳香族基は好ましくはフェニル基またはナフチル基を被らし、置換基としては前記アルキル基またはアルケニル基のところで列挙した置換基または炭素数1~4のアルキル基などから選ばれる。

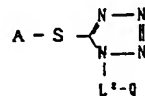
X'で表わされるスルホンアミド基は、炭素数1~10、好ましくは炭素数1~4の直鎖、分岐または環状のアルキルスルホンアミド基、炭素数6~10のアリールスルホンアミド基を被らし、置換基を有してもよく、置換基としては前記のアルキル基またはアルケニル基のところで列挙した置換基から選ばれる。

X'およびQで表わされる複素環基は、好ましくは5~7員環のものであり、例えばジアゾリル基(2-イミダゾリル、4-ピラゾリルなど)、トリアゾリル基(1, 2, 4-トリアゾール-3-イルなど)、チアゾリル基(2-ベンゾチアゾリルなど)、オキサゾリル基(1, 3-オキサゾール-2-イルなど)、ピロリル、ピリジル、ジアゾニル基(1, 4-ジアジン-2-イルなど)、トリアジニル基(1, 2, 4-トリアジン-5-イルなど)、フリル、ジアゾリニル基(イミダゾリン-2-イルなど)、ピロリニルおよびチエニルなどから選ばれる。

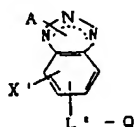
一般式(V)で表わされるカブラーのうち有用なものは次の一般式(VI)~(IX)、(X)、(XI)および(XII)で表わされるものである。これらのカブラーは、難脱した現像抑制剤の現像抑制作用が強く好ましい。

一般式(VI)~(XII)で表わされるA、L'、およびQは既に一般式(V)において説明したものと同様の意味を表わす。

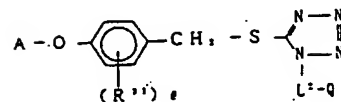
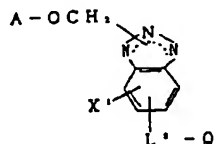
一般式(VI)



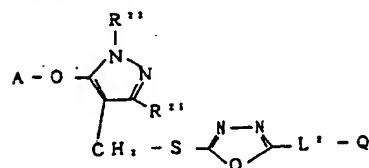
一般式(VII)



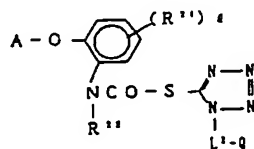
一般式(VIII)



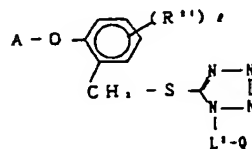
一般式(XII)



一般式(IX)



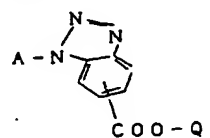
一般式(X)



一般式(XI)

これらのうち特に好ましいカブラーは一般式(VI)で表わされるカブラーであるが、更に好ましくは下記一般式(XIII)で表わされるカブラーである。

一般式(XIII)



一般式(XIV)で表わされるカブラーにおいて

Qとして好ましいものはフェニル基、カルバモイルメチル基、アルコキシカルボニルメチル基であるが、更に好ましくはカルバモイルメチル基（炭素数3〜10）およびアルコキシカルボニルメチル基（炭素数3〜10）である。

一般式(1)で示されるカブラーは先に述べた如く種々の置換基を有していても良いが、少なくともひとつの酸性解離基を置換基として有していることが好ましく、その置換位置は一般式(1)においてR¹、R²、R³およびXのいずれでも良く、これらに対して直接にまたは置換基の置換基として置換していても良い。

特に一般式(1)で示されるカブラーを写真的有用基放出カブラー特にD1Rカブラーとして用いる場合、酸性解離基は一般式(1)においてR¹、R²もしくはR³に対して直接にまたは置換基の置換基として置換していることが好ましい。

ここで酸性解離基とはアルカリ性溶液中もしくは塩基（たとえばアンモニウムイオン、アニリン

類、ピリジン）の存在下において水素イオン（H⁺）を放出し得る置換基であり、具体的な例としては、
-COOH、フェノール性-OH、-S(O)_n、H
(n=0〜3)、-SO₂NH₂、
-SO₂NH-R⁴、-SO₂NHCOR⁴、
-SO₂NHCO₂R⁴、-CONHCOR⁴、
-CONHCO₂R⁴、-CONHSO₂R⁴、
-CONHSO₂NR⁴R^{4'}などが挙げられる。
ここでR⁴はアルキル基、芳香族基または複素環基を被らし、R^{4'}は水素原子、アルキル基、芳香族基または複素環基を表わす。

R¹およびR²で表わされるアルキル基とは炭素数1〜40、好ましくは1〜22の飽和または不飽和、鎖状または環状、直鎖または分岐、置換または無置換の脂肪族炭化水素基である。代表的な例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、(1)-ブチル、(1)-ブチル、(t)-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、デシル、ドデシル、ヘキ

サデシルまたはオクタデシルが挙げられる。

R³およびR⁴で表わされる芳香族基とは炭素数6〜20、好ましくは置換もしくは無置換のフェニル、または置換もしくは無置換のナフチルである。

R⁵およびR⁶で表わされる複素環基とは炭素数1〜20、好ましくは1〜7の、複素原子として窒素原子、酸素原子もしくはイオウ原子から選ばれる、好ましくは3員ないし8員環の置換もしくは無置換の複素環基である。複素環基の代表的な例としては2-ピリジル、4-ピリジル、2-チエニル、2-フリル、2-イミダゾリル、ピラジニル、2-ピリミジニル、1-イミダゾリル、1-インドリル、フタルイミド、1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル、ベンゾオキサゾール-2-イル、2-キノリル、2, 4-ジオキサソ-1, 3-イミダゾリジン-5-イル、2, 4-ジオキサソ-1, 3-イミダゾリジン-3-イル、スクシニミド、フタルイミド、1, 2, 4-トリアゾール-2-イルまたは1-ピラゾリルが挙げられ

る。

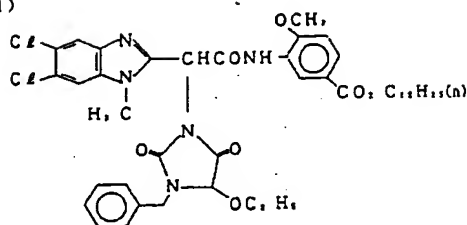
前記芳香族基、複素環基またはアルキル基が置換基を有するとき、置換基の例としては、例えばハロゲン原子（例えば、塩素、フッ素、臭素）、アルキル基（例えば、メチル、エチル、t-オクチル、t-アミル、n-ノニル、メトキシメチル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、n-オクチルオキシ、n-デシルオキシ、n-ペンタデシルオキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、t-オクチルフェノキシ）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル、n-ヘキサデシルオキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル、2, 4-ジ-t-アミルフェノキシカルボニル）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、n-ブタンスルホンアミド、n-ヘキサデカンスルホンアミド、ペンゼンスルホンアミド）、スルファモイル基（N, N-ジ-n-オクチルスルファモイル、N-n-ヘキサデシルスルファモイル）、アミノ基（例え

特開平 4-184435 (13)

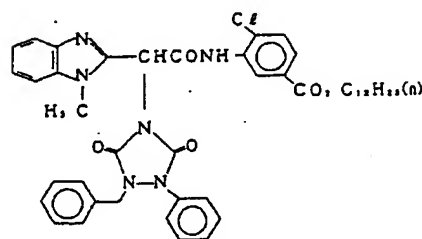
ば、エチルアミノ、ジ-*n*-オクチルアミノ)、カルバモイル基(例えば、ジ-*n*-オクチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル)、アシルアミノ(例えば、2, 4-ジ-*n*-アミルフェノキシアセトアミド、*n*-ペンタデシルフェノキシアセトアミド)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、*n*-ドデシルスルホニル)、シアノ基、アリール基(例えば、フェニル)、アラキル基(例えば、ベンジル)、ニトロ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基(例えば、アセチル)、複素環基(例えば *n*-オクタデシルサクシニイミド)など一価の有機基が挙げられる。

以下、本発明の一般式〔I〕で表わされるカプラーの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

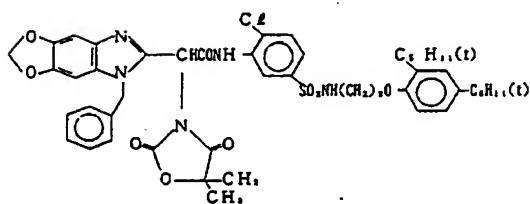
(A-1)



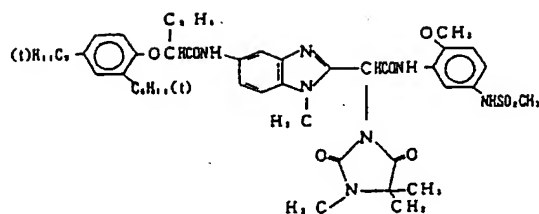
(A-2)



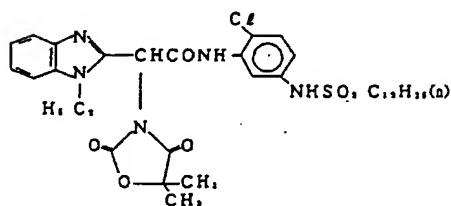
(A-3)



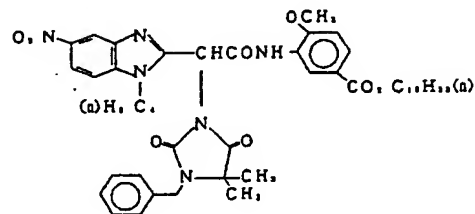
(A-5)



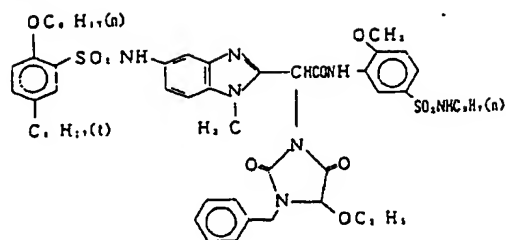
(A-4)



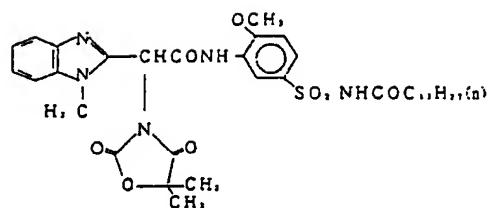
(A-6)



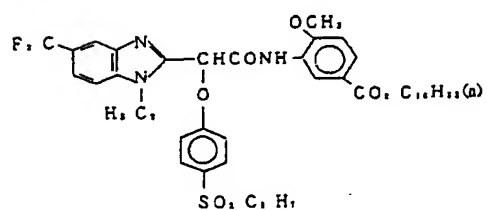
(A-7)



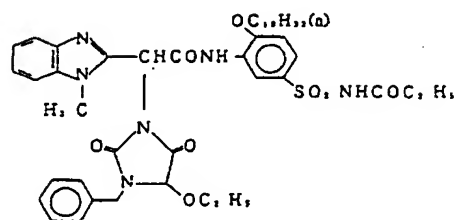
(A - 9)



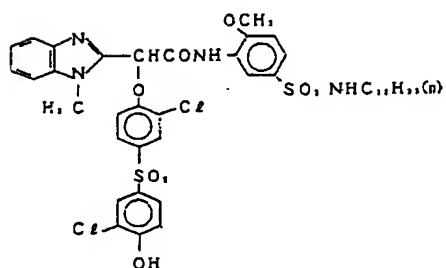
(A-8)



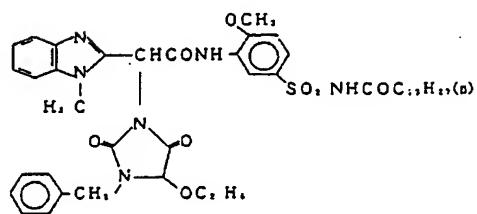
(A-10)



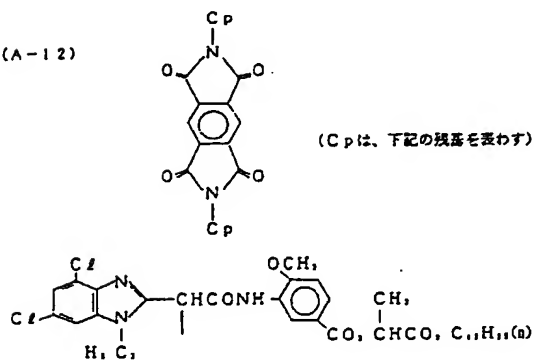
(A-11)



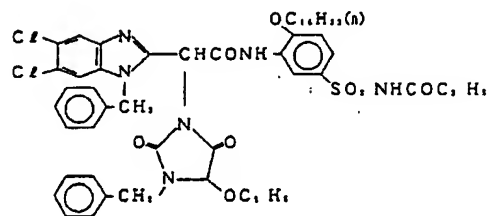
(A-13)



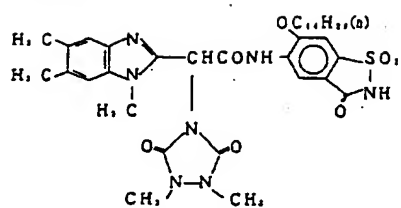
(A-12)



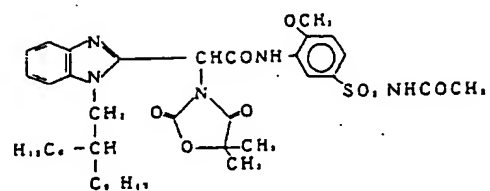
(A-14)



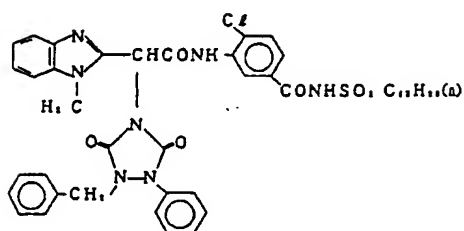
(A-15)



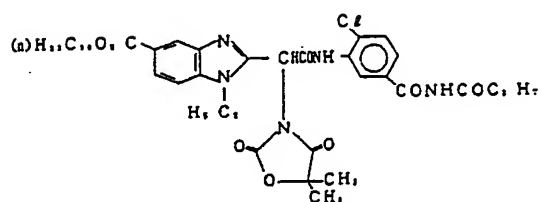
(A-17)



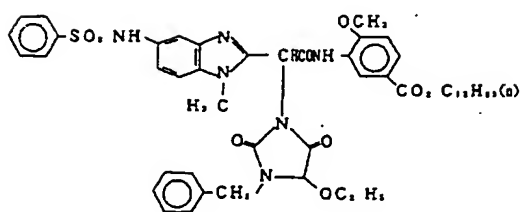
(A-16)



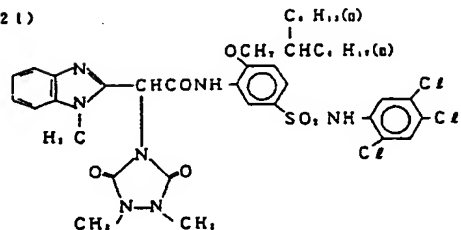
(A-18)



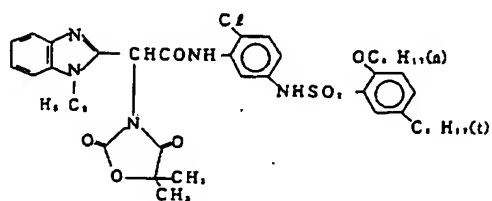
(A-19)



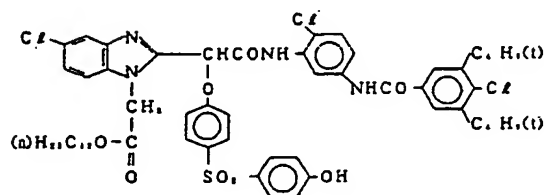
(A-21)



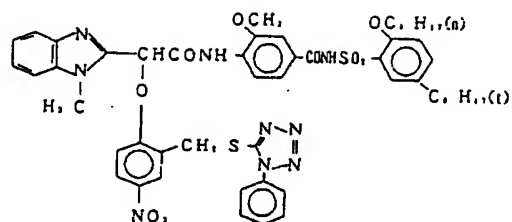
(A-20)



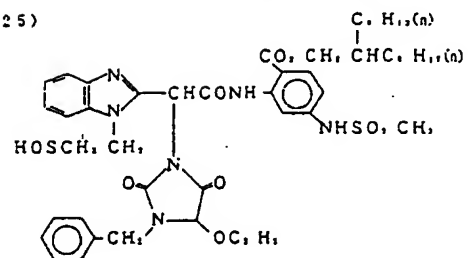
(A-22)



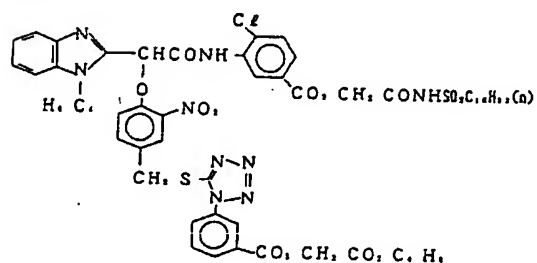
(A - 23)



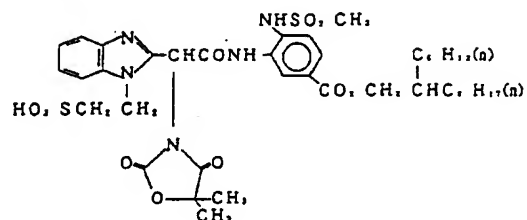
(A-25)



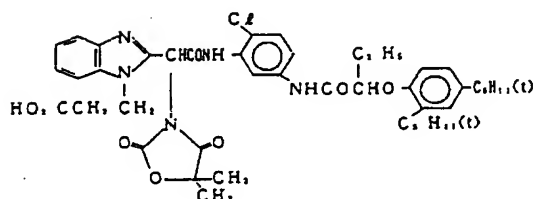
(A-24)



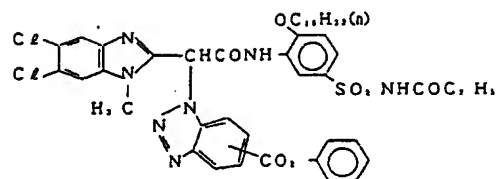
(A - 26)



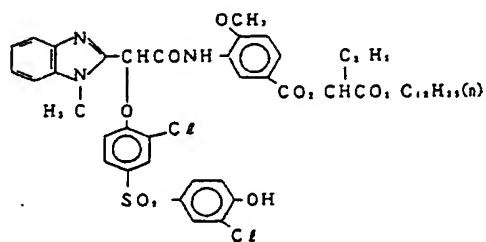
(A-27)



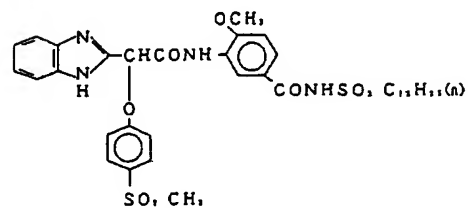
(A-29)



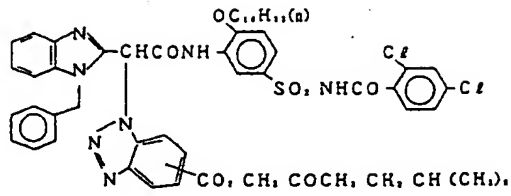
(A-28)



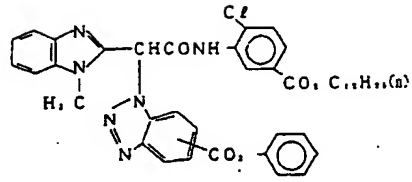
(A-30)



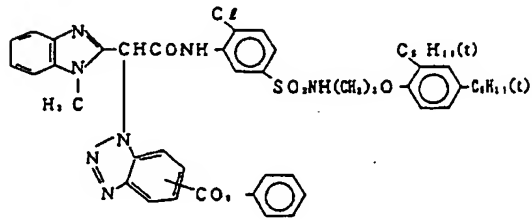
(A-31)



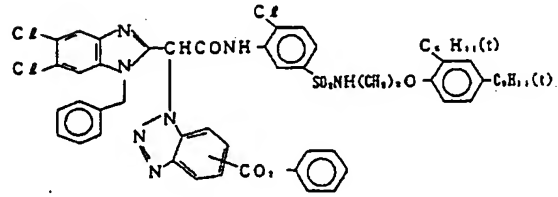
(A-33)



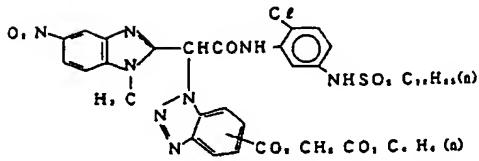
(A-32)



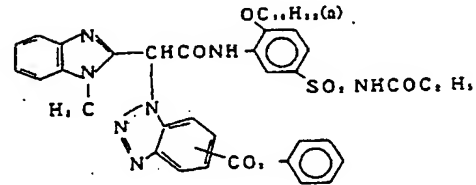
(A-34)



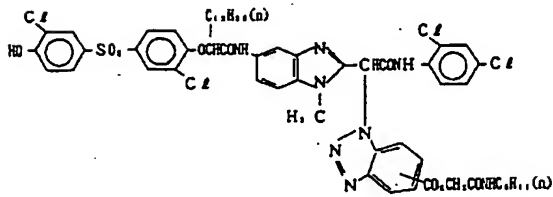
(A-35)



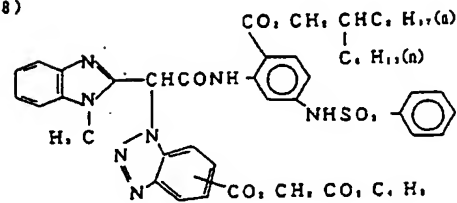
(A-37)



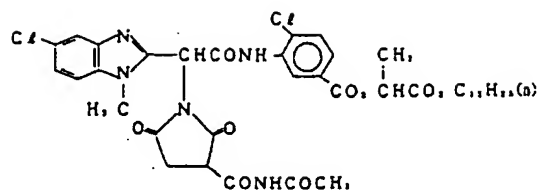
(A-36)



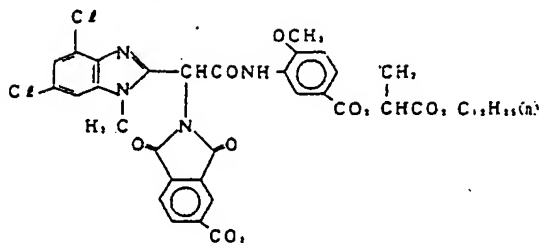
(A-38)



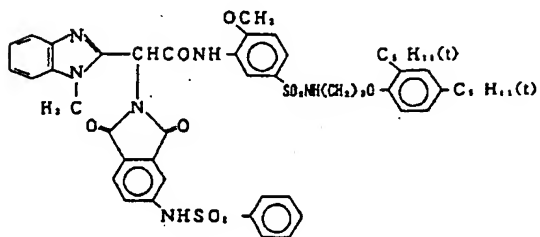
(A-47)



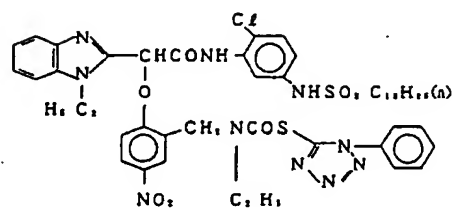
(A-49)



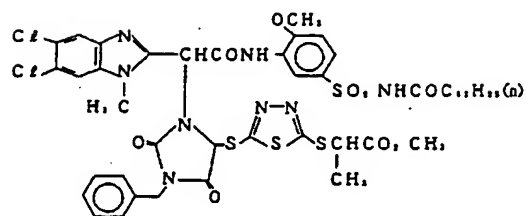
(A-48)



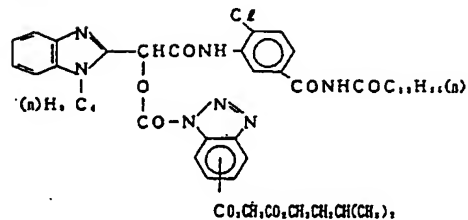
(A-50)



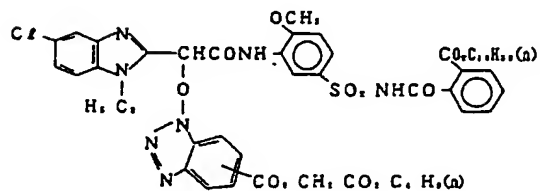
(A-51)



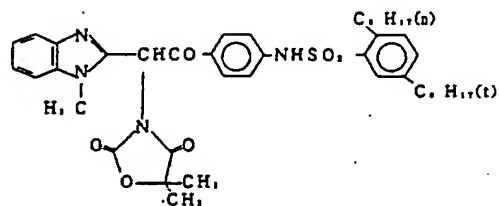
(A-53)



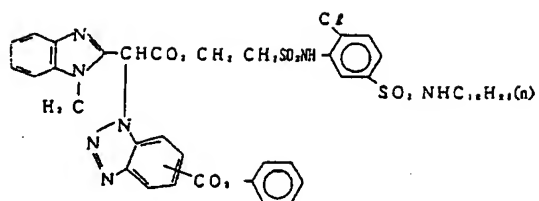
(A-52)



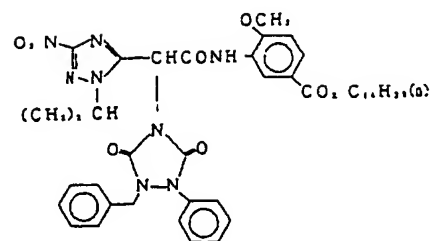
(A-54)



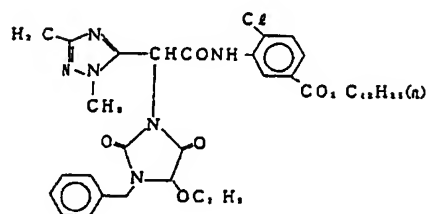
(A-55)



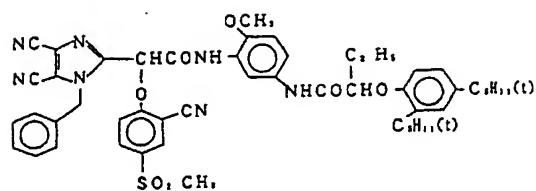
(B-2)



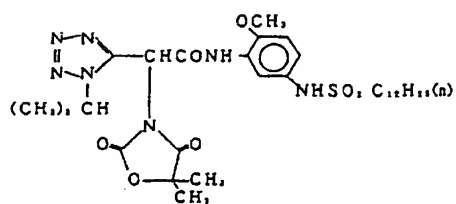
(B-1)



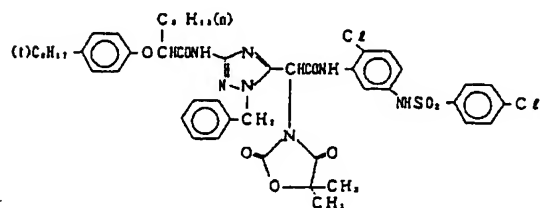
(B-3)



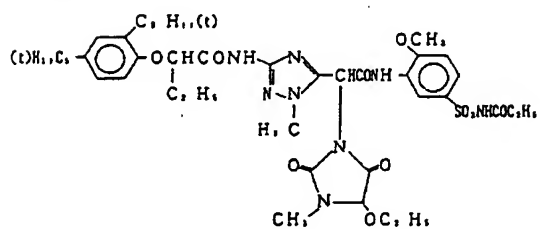
(B-4)



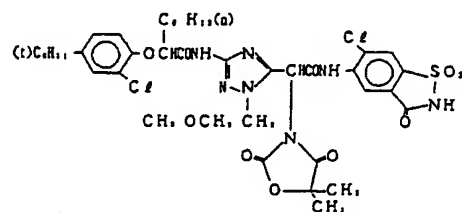
(B-6)



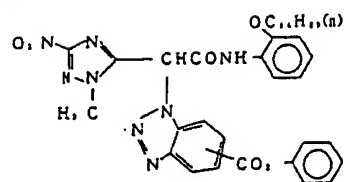
(B-5)



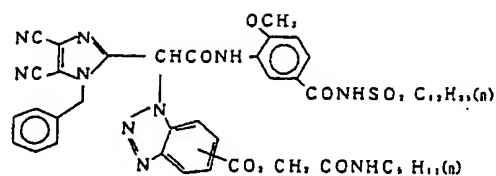
(B-7)



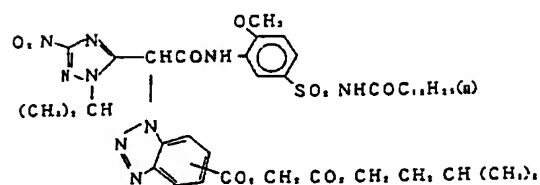
(B-16)



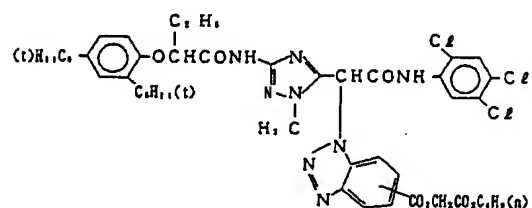
(B-18)



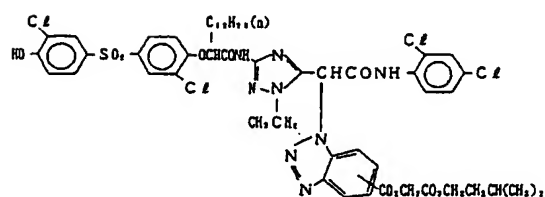
(B-17)



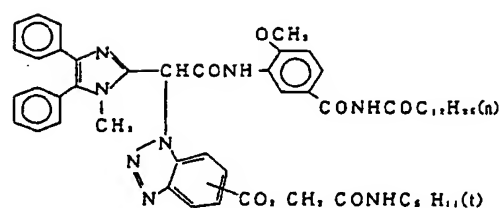
(B-19)



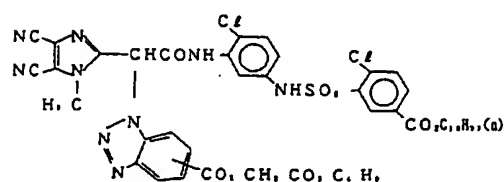
(B-20)



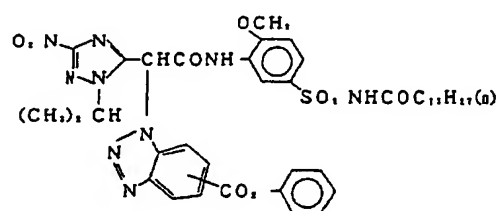
(B-22)



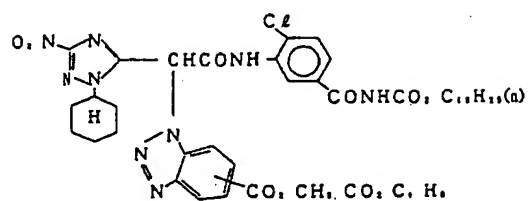
(B-21)



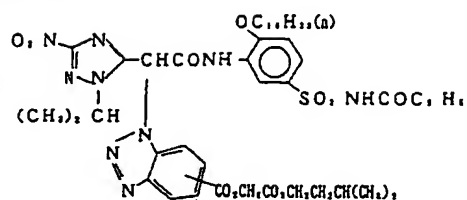
(B-23)



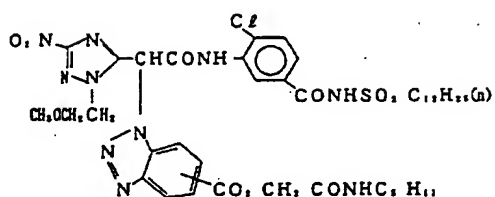
(B-24)



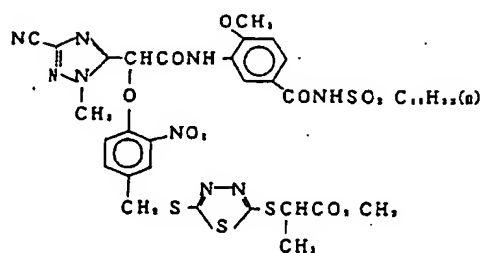
(B-26)



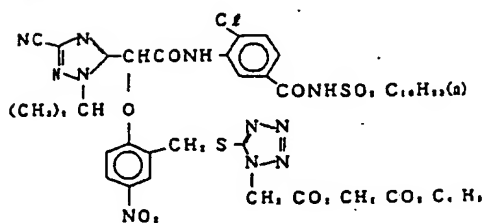
(B-25)



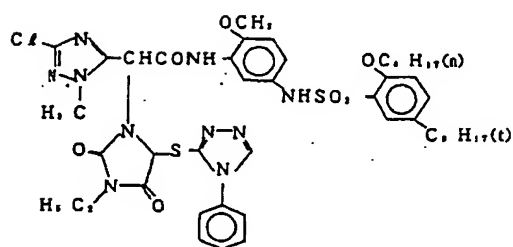
(B-27)



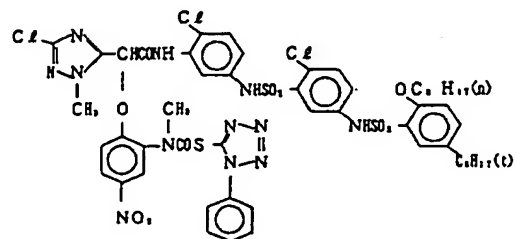
(B-28)



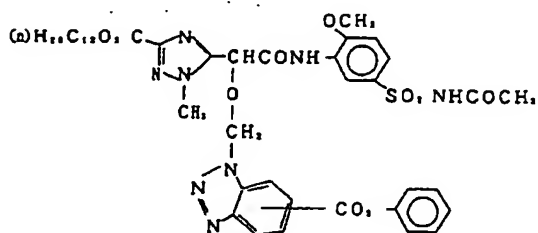
(B-30)



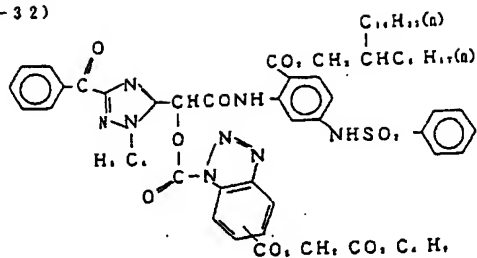
(B-29)



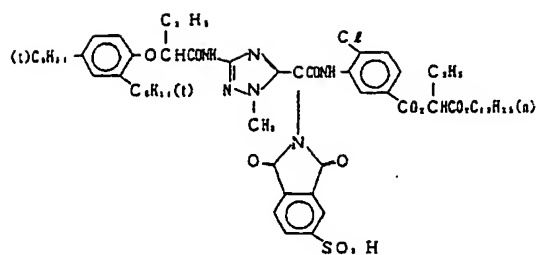
(B-31)



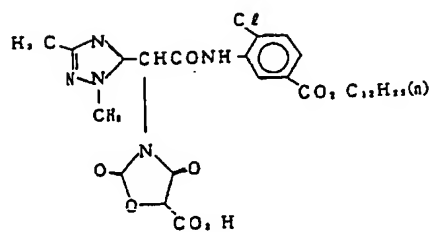
(B-32)



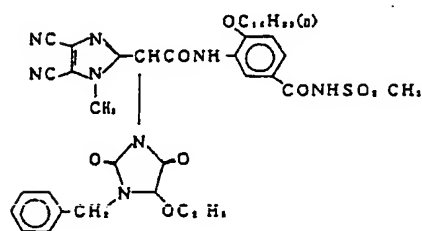
(B-34)



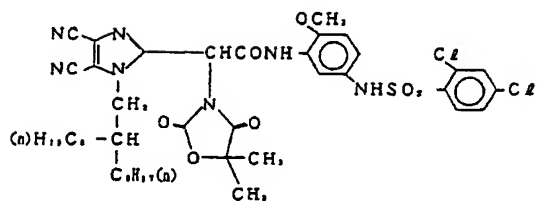
(B-33)



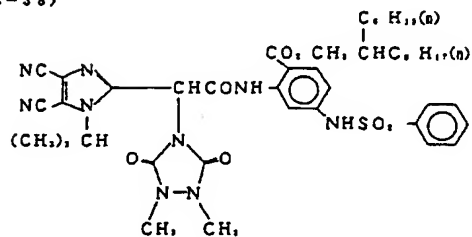
(B-35)



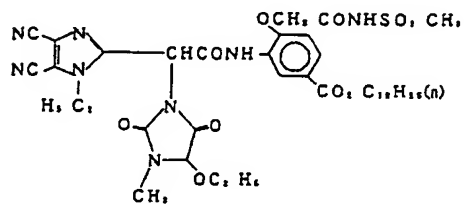
(B-36)



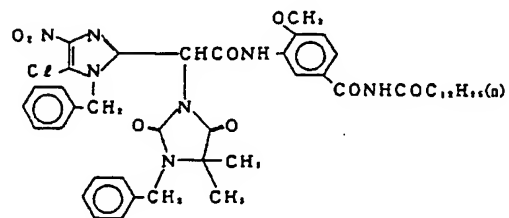
(B-38)



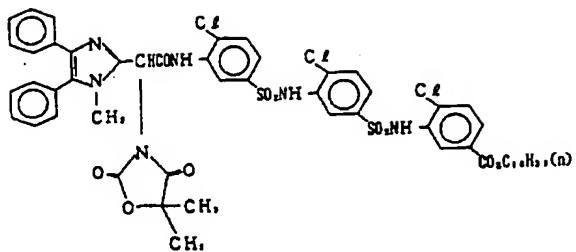
(B-37)



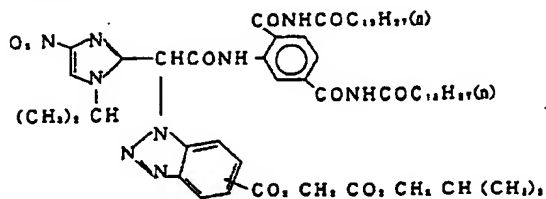
(B-39)



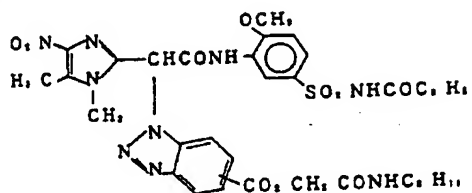
(B-40)



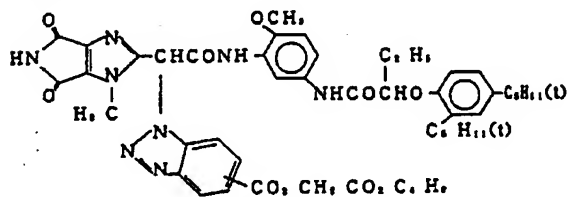
(B-42)



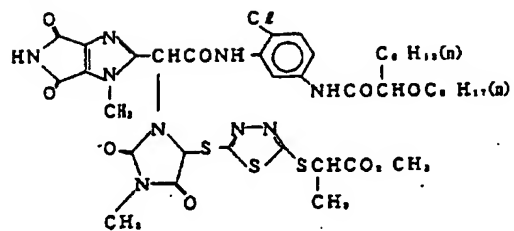
(B-41)



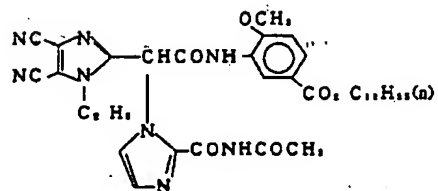
(B-43)



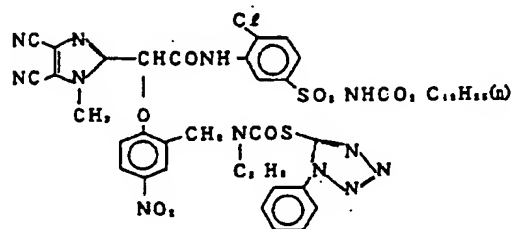
(B-44)



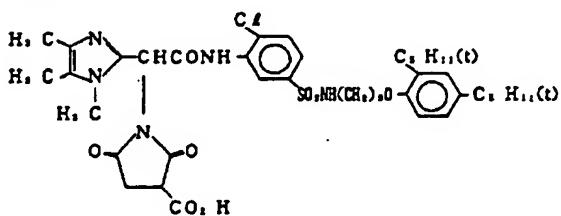
(B-48)



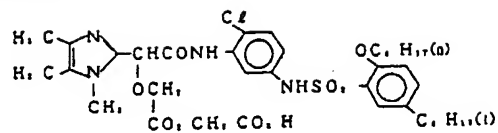
(B-45)



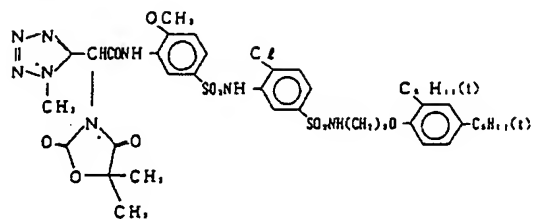
(B-47)



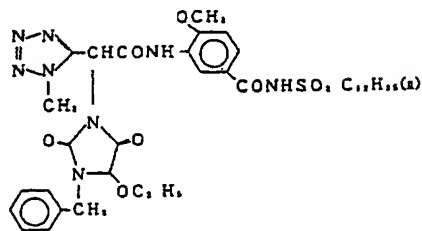
(B-48)



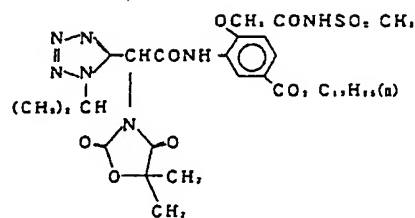
(B-50)



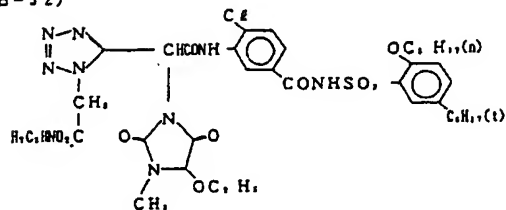
(B-49)



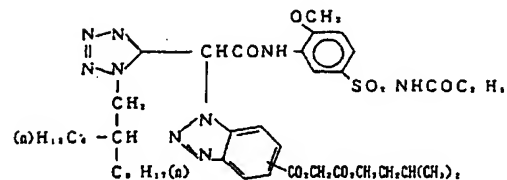
(B-51)



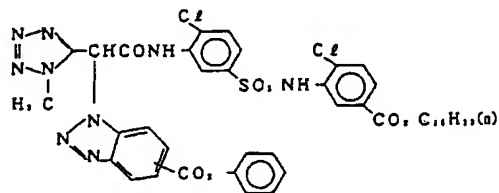
(B-52)



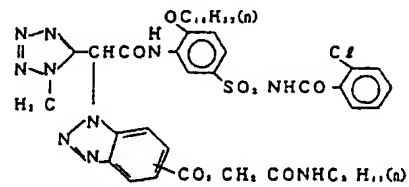
(B-54)



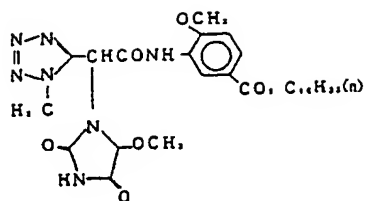
(B-53)



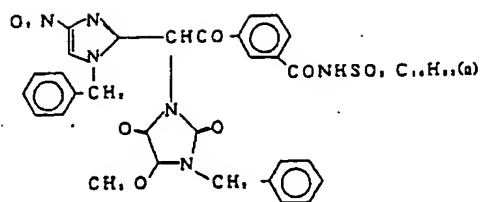
(B-55)



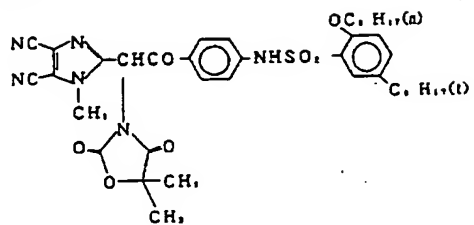
(B-56)



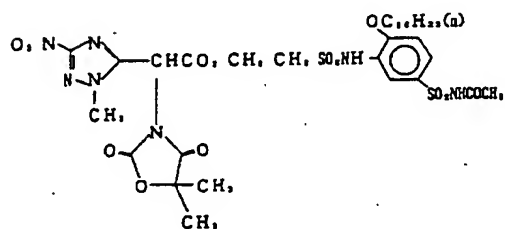
(B-58)



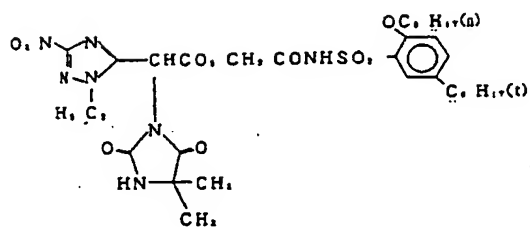
(B-57)



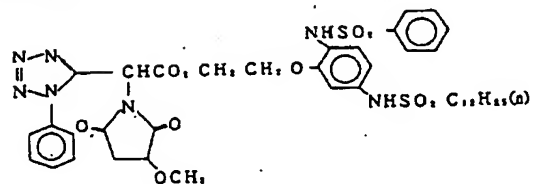
(B-59)



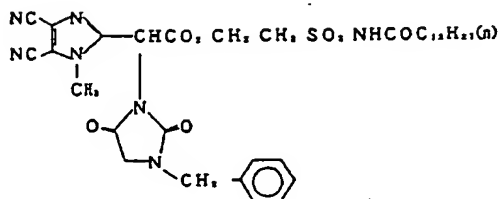
(B-60)



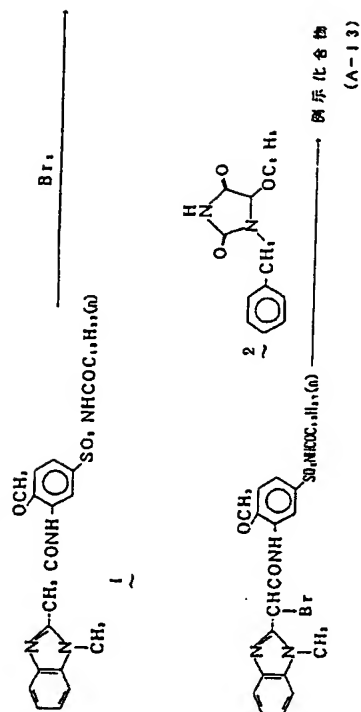
(B-62)



(B-61)

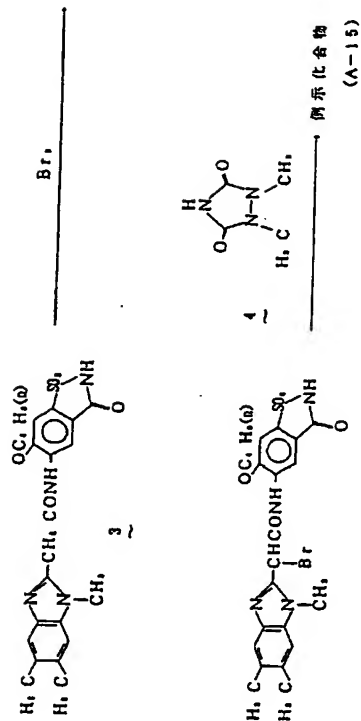


合成例 1 例示化合物 (A-13) の合成



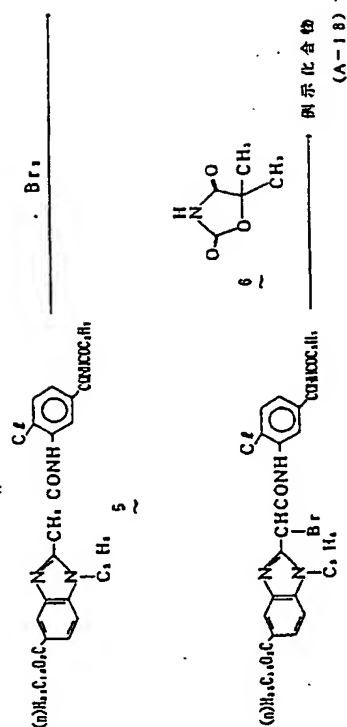
化合物 15.0 g を塩化メチレン 50 ml に溶解し、室温で臭素 1.5 g を 10 分間かけて滴下した。室温で 30 分間反応した後、反応溶液を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、得られた濾液を化合物 24.0 g、トリエチルアミン 1.7 g をジメチルホルムアミド 50 ml に溶解した溶液に滴下した。1 時間 40℃ で反応の後反応溶液を水上にあげ酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を減圧溜去して黄色油状物を得た。シリカゲルクロマトグラフィーによって精製し目的の例示カプラー (A-13) 4.5 g を白色ガラス状固体として得た。

合成例 2 例示化合物 (A-15) の合成

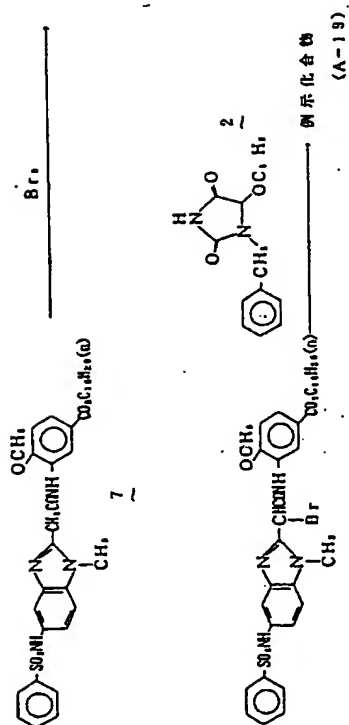


化合物 35.0 g を塩化メチレン 50 ml に溶解し、室温で臭素 1.4 g を 15 分間かけて滴下した。室温で 45 分間反応した後、反応溶液を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、得られた濾液を化合物 42.0 g、トリエチルアミン 1.8 g をジメチルホルムアミド 50 ml に溶解した溶液に滴下した。3 時間 45℃ で反応の後反応溶液を水上にあげ酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を減圧溜去して黄色油状物を得た。シリカゲルクロマトグラフィーによって精製し目的の例示カプラー (A-15) 4.8 g を白色ガラス状固体として得た。

合成例 3 例示化合物 (A-18) の合成



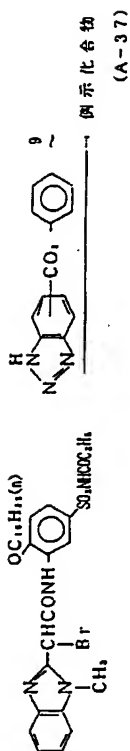
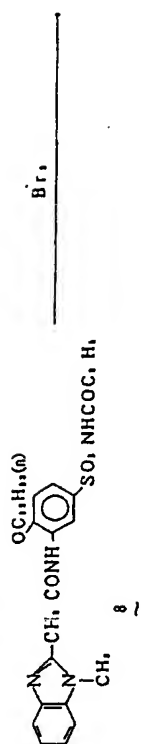
合成例 4 例示化合物 (A-19) の合成



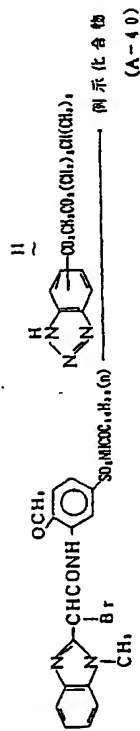
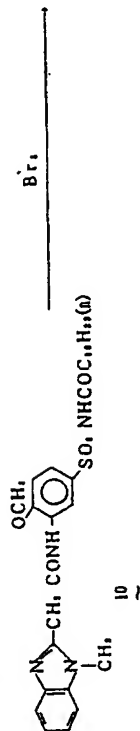
化合物 5 8. 0 g を塩化メチレン 80 mℓ に溶解し、室温で臭素 1. 4 g を 20 分間かけて滴下した。室温で 40 分間反応した後、反応溶液を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、得られた濾液を化合物 6 2. 3 g、トリエチルアミン 1. 8 g をジメチルホルムアミド 50 mℓ に溶解した溶液に滴下した。2 時間 45℃で反応の後反応溶液を水上にあげ酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を減圧留去して黄色油状物を得た。シリカゲルクロマトグラフィーによって精製し目的の例示カブラー (A-18) 6. 1 g をガラス状固体として得た。

化合物 75. 0 g を塩化メチレン 5.0 m l に溶解し、室温で臭素 1. 3 g を 10 分間かけて滴下した。室温で 30 分間反応した後、反応溶液を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、得られた濾液を化合物 23. 5 g、トリエチルアミン 1. 5 g をジメチルホルムアミド 50 m l に溶解した溶液に滴下した。2 時間 40 °C で反応の後反応溶液を水上にかけ酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶液を減圧蒸去して黄色油状物を得た。シリカゲルクロマトグラフィーによって精製し目的の例示カブラー (A-19) 4. 3 g を白色ガラス状固体として得た。

合成例 5 例示化合物 (A-37) の合成



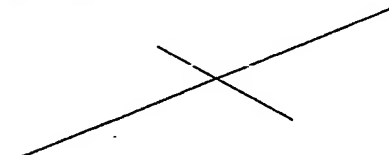
合成例 6 例示化合物 (A-40) の合成



特開平 4-184435 (30)

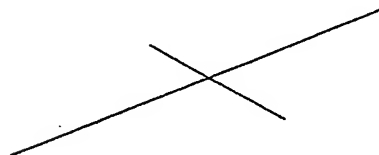
化合物 8 15.0 g を塩化メチレン 150 ml に溶解し、室温で臭素 4.1 g を 20 分間かけて滴下した。室温で 50 分間反応した後、反応溶液を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、得られた濾液を化合物 9 11.2 g、

トリエチルアミン 4.7 g をジメチルホルムアミド 150 ml に溶解した溶液に滴下した。3 時間室温で反応の後反応溶液を水上にかけ酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶液を減圧留去して黄色油状物を得た。イソプロピルアルコール、酢酸エチル混合溶液から晶析を行い目的の例示化合物 (A-37) 12.2 g を淡黄色結晶として得た。融点 155~159℃

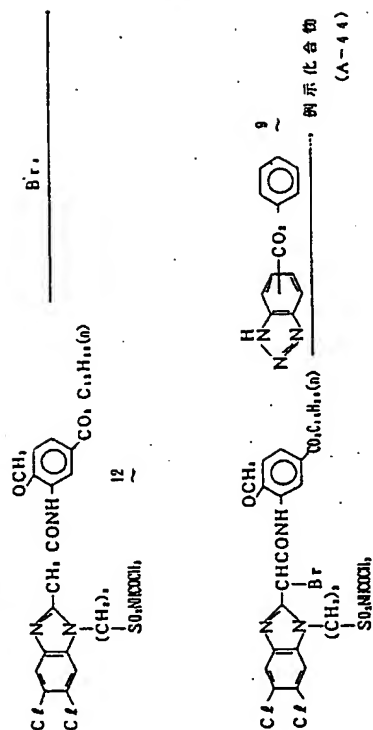


化合物 10 6.4 g を塩化メチレン 60 ml に溶解し、室温で臭素 1.8 g を 15 分間かけて滴下した。室温で 40 分間反応した後、反応溶液を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、得られた濾液を化合物 11 6.0 g、

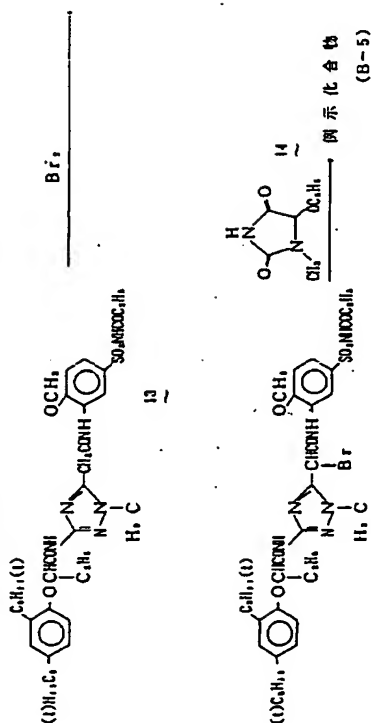
トリエチルアミン 2.1 g をジメチルホルムアミド 60 ml に溶解した溶液に滴下した。4 時間室温で反応の後反応溶液を水上にかけ酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶液を減圧留去して黄色油状物を得た。シリカゲルクロマトグラフィーによって精製し目的の例示化合物 (A-40) 5.5 g を淡黄色ガラス状固体として得た。



合成例 7 例示化合物 (A-44) の合成

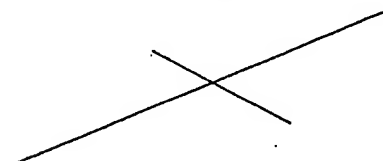


合成例 8 例示化合物 (B-5) の合成

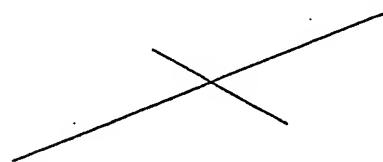


特開平 4-184435 (31)

化合物 12 5.0 g を塩化メチレン 50 ml に溶解し、室温で臭素 1.3 g を 15 分間かけて滴下した。室温で 30 分間反応した後、反応溶液を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、得られた濾液を化合物 9 3.4 g、トリエチルアミン 1.5 g をジメチルホルムアミド 50 ml に溶解した溶液に滴下した。2 時間 35℃ で反応の後反応溶液を水上にかけ酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を減圧蒸去して黄色油状物を得た。シリカゲルクロマトグラフィーによって精製し目的の例示カプラー (A-44) 4.3 g を白色ガラス状固体として得た。



化合物 13 8.5 g を塩化メチレン 85 ml に溶解し、室温で臭素 2.2 g を 10 分間かけて滴下した。室温で 40 分間反応した後、反応溶液を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、得られた濾液を化合物 14 3.8 g、トリエチルアミン 2.5 g をジメチルホルムアミド 85 ml に溶解した溶液に滴下した。2 時間 40℃ で反応の後反応溶液を水上にかけ酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を減圧蒸去して黄色油状物を得た。シリカゲルクロマトグラフィーによって精製し目的の例示カプラー (B-5) 5.2 g を淡黄色ガラス状固体として得た。

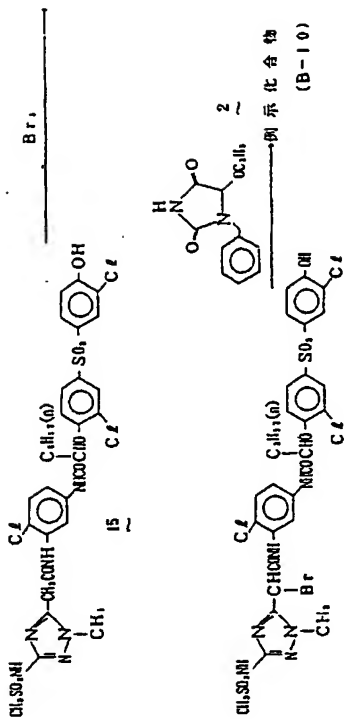


特開平 4-184435 (32)

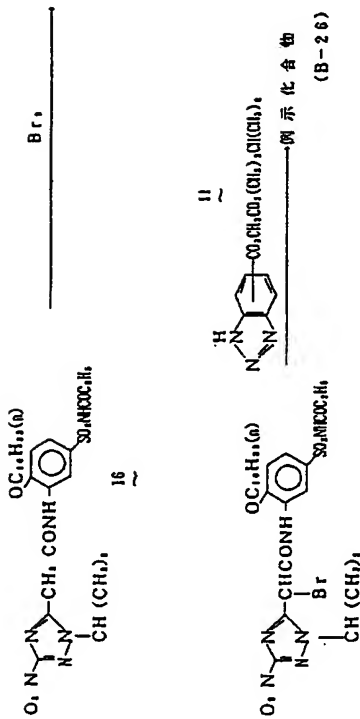
化合物15 15.0 gを塩化メチレン150 ml

に溶解し、室温で異素 3.5 g を 40 分間かけて
滴下した。室温で 50 分間反応した後、反応溶液
を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥
剤を除去し、得られた濾液を化合物 29.3 g.

トリエチルアミン 4.0 g をシメチルホルムアミド 50 ml に溶解した溶液に滴下した。4 時間 40℃で反応の後反応溶液を水上にあげ酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、酢酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を減圧溜去して黄色油状物を得た。シリカゲルクロマトグラフィーによって精製し目的の例示カブラー (B-10) 14.2 g を淡黄色油状物として得た。



合成例 10 例示化合物 (B-28) の合成



化合物16 15.0 gを塩化メチレン150 ml

に溶解し、室温で異素 4.0 g を 25 分間かけて滴下した。室温で 40 分間反応した後、反応溶液を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、得られた濾液を化合物 11 131 g、

トリエチルアミン 4.6 g をジメチルホルムアミド 50 ml に溶解した溶液に滴下した。3 時間 0°C で反応の後反応溶液を水上にあげ酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶媒を減圧留去して黄色油状物を得た。シリカゲルクロマトグラフィーによって精製し目的の例示カプラー (B-26) 13.0 g を淡黄色油状物として得た。

特開平 4-184435 (33)

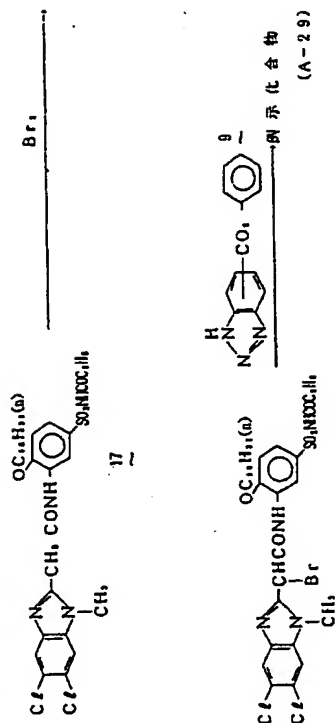
化合物 17 8.3 g をクロロホルム 100 ml

に溶解し、室温で臭素 1.9 g を 10 分間かけて滴下した。室温で 80 分間反応した後、反応溶液を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、得られた濾液を化合物 9 5.8 g、

トリエチルアミン 2.46 g をジメチルホルムアミド 100 ml に溶解した溶液に滴下した。1 時間 40℃ で反応の後反応溶液を水上にあげ酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶液を減圧濃縮して黄色結晶を得た。メタノールから再結晶を行い、目的の例示カプラー (A-29) 7.6 g を淡黄色結晶として得た。融点 202-203℃

本発明のイエローカプラーは、感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤層もしくはその隣接層に添加することが好ましく、本発明の乳剤を含有する乳剤層に添加することが特に好ましい。その感材中への総添加量は、離脱基 X に現像抑制剤成分が含まれる場合には、0.001-0.80 g/m²

合成例 11 例示化合物 (A-29) の合成



であり、好ましくは 0.005-0.50 g/m² より好ましくは、0.02-0.30 g/m² である。また離脱基 X に現像抑制剤成分が含まれない場合には、その添加量は 0.001-1.20 g/m² であり、好ましくは 0.01-1.00 g/m² より好ましくは、0.10-0.80 g/m² である。

本発明のイエローカプラーの添加方法は後述のように通常のカプラーと同様にして添加することができる。

この一般式 (1) で表わされるカプラーは、高いカップリング活性と発色強度を与え、後述する一般式 (C) で表わされる化合物を用いた感光材料であっても連続処理時の写真性の変動が小さい優れた写真性を示し、得られる色像の堅牢性は発色現像処理後の処理時間を短縮した迅速処理を行っても良好な堅牢性を示す。さらに、カップリング反応時に離脱する基が現像抑制剤を放出する基である、いわゆる DIR カプラーであるとき鮮鋭度、粒状性等画質改良効果に優れた性能を示すカプラーである。

本発明においては、粒状性、色再現性、解鋭性および脱酸性をさらに改良する上で、漂白促進剤放出化合物を併せて用うことが好ましい。漂白促進剤化合物は好ましくは一般式 (C) で表わすことができる。

一般式 (C)

A - (L₁)_n - Z

A は現像主重酸化物と反応して (L₁)_n - Z を開裂する基を表わし、L₁ は A との結合が開裂し

た後Zを開裂する基を表わし、 ϵ は0または1を表わし、Zは漂白促進剤を表わす。

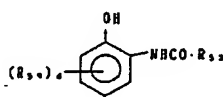
次に一般式(C)で示される化合物について、説明する。

一般式(C)において、Aは好ましくはカブラー残基を表わす。

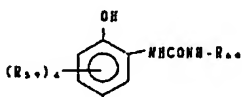
例えばイエローカブラー残基(例えば開鎖ケトノチレン型)、マゼンタカブラー残基(5-ピラゾロン型、ピラゾロイミダゾール型、ピラゾトリアゾール型など)、シアンカブラー残基(フェノール型、ナフトール型など)、および無色カブラー残基(インダノン型、アセトフェノン型など)が挙げられる。また、米国特許第4,315,070号、同4,183,752号、同3,961,959号または第4,171,223号に記載のヘテロ環型のカブラー残基であってもよい。

Aの好ましい例は下記一般式(Cp-1)、(Cp-2)、(Cp-3)、(Cp-4)、(Cp-5)、(Cp-6)、(Cp-7)、(Cp-8)、(Cp-9)または、(Cp-10)

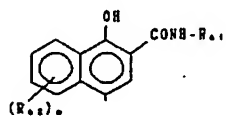
一般式(Cp-6)



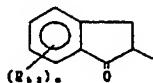
一般式(Cp-7)



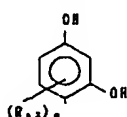
一般式(Cp-8)



一般式(Cp-9)

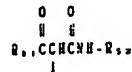


一般式(Cp-10)

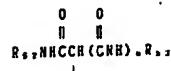


0)で表わされるカブラー残基であるときである。これらのカブラーはカップリング速度が大きく好ましい。

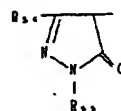
一般式(Cp-1)



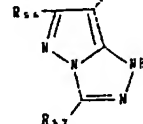
一般式(Cp-2)



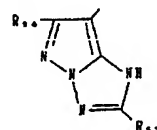
一般式(Cp-3)



一般式(Cp-4)



一般式(Cp-5)



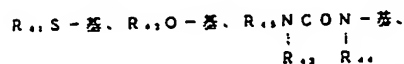
上式においてカップリング位より派生している自由結合手は、カップリング種脱着の結合位置を表わす。

上式においてR11、R12、R13、R14、R15、R16、R17、R18、R19、R20、R21、R22またはR23が耐酸基を含む場合、それは炭素数の総数が8ないし40、好ましくは10ないし30になるように選択され、それ以外の場合、炭素数の総数は15以下が好ましい。ビス型、テロマー型またはポリマー型のカブラーの場合には上記の置換基のいずれかが二価基を表わし、繰り返し単位などを連結する。この場合には炭素数の範囲は規定外であってもよい。

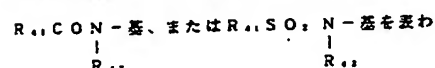
以下にR11~R23、b、dおよびeについて詳しく説明する。以下でR11は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、R12は芳香族基または複素環基を表わし、R13、R14およびR15は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。

R11はR12と同じ意味を表わす。bは0または

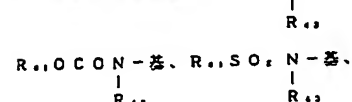
1を表わす。R₁₂およびR₁₃は各々R₁₁と同じ意味を表わす。R₁₄はR₁₁と同じ意味の基



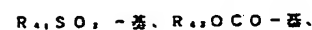
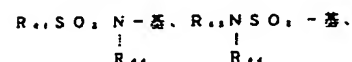
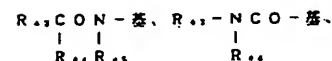
またはN=C-基を表わす。R₁₅はR₁₁と同じ意味の基を表わす。R₁₆およびR₁₇は各々R₁₁と同じ意味の基、R₁₈S-基、R₁₉O-基、



す。R₂₀はR₁₁と同じ意味の基を表わす。R₂₁はR₁₁と同じ意味の基、R₂₂CON-基、



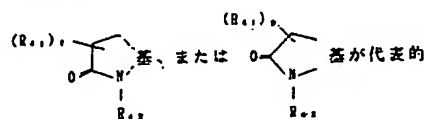
ロゲン原子、またはR₂₈N-基を表わす。dは0



、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基またはR₂₉CO-基を表わす。eは0ないし4の整数を表わす。複数個のR₃₀またはR₃₁があるとき各々同じものまたは異なるものを表わす。

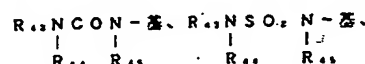
上記において脂肪族基とは炭素数1~32、好ましくは1~22の飽和または不飽和、環状または環状、直鎖または分岐、置換または無置換の脂肪族炭化水素基である。代表的な例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、(1)-ブチル、(1)-ブチル、(1)-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、またはオクタデシルが挙げられる。

ないし3を表わす。dが複数のとき複数個のR₃₂は同じ置換基または異なる置換基を表わす。またそれぞれのR₃₃が2価基となって連結し環状構造を形成してもよい。環状構造を形成するための2価基の例としては



な例として挙げられる。ここでfは0ないし4の整数、gは0ないし2の整数、を各々表わす。

R₃₈はR₃₁と同じ意味の基を表わす。R₃₉はR₃₁と同じ意味の基、R₄₀はR₃₁と同じ意味の基、R₄₁OCONH-基、R₄₂SO₂NH-基、

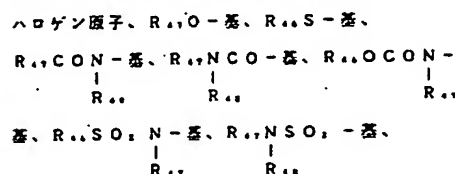


R₄₈O-基、R₄₉S-基、ハロゲン原子またはR₅₀N-基を表わす。R₅₁はR₃₁と同じ意味の基、

芳香族基とは炭素数6~20好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基、または置換もしくは無置換のナフチル基である。

複素環基とは炭素数1~20、好ましくは1~7の、複素原子として窒素原子、酸素原子もしくはイオウ原子から選ばれる、好ましくは3員ないし8員環の置換もしくは無置換の複素環基である。複素環基の代表提供な例としては2-ピリジル、2-チエニル、2-フリル、1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル、2, 4-ジオキソ-1, 3-イミダゾリジン-5-イル、1, 2, 4-トリアゾール-2-イルまたは1-ピラゾリルが挙げられる。

前記脂肪族炭化水素基、芳香族基および複素環基が置換基を有するとき代表的な置換基としては、



$R_{11}SO_2$ -基、 $R_{11}OCO$ -基、

$R_{11}NCON$ -基、 R_{11} と同じ意味の基、



基、シアノ基またはニトロ基が挙げられる。ここで R_{11} は脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表わし、 R_{11} 、 R_{11} および R_{11} は各々脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表わす。脂肪族基、芳香族基または複素環基の意味は前に定義したのと同じ意味である。

次に R_{11} 、 R_{11} 、 d および e の好ましい範囲について説明する

R_{11} は脂肪族基または芳香族基が好ましい。

R_{11} 、 R_{11} および R_{11} は芳香族基が好ましい。

R_{11} は $R_{11}CONH$ -基、または $R_{11}-N$ -基が



好ましい。 R_{11} および R_{11} は脂肪族基、芳香族基、

$R_{11}O$ -基、または $R_{11}S$ -基が好ましい。 R_{11}

は脂肪族基または芳香族基が好ましい。一般式

(Cp-6) において R_{11} はクロール原子、脂肪族基または $R_{11}CONH$ -基が好ましい。 d は 1

または 2 が好ましい。 R_{11} は芳香族基が好ましい。

一般式 (Cp-7) において R_{11} は $R_{11}CONH$ -基が好ましい。一般式 (Cp-7) においては

d は 1 が好ましい。 R_{11} は脂肪族基または芳香族

基が好ましい。一般式 (Cp-8) において e は

0 または 1 が好ましい。 R_{11} としては $R_{11}OCONH$ -

基、 $R_{11}CONH$ -基または $R_{11}SO_2NH$ -基

が好ましくこれらの置換位置はナフトール環の 5

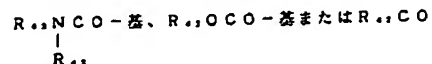
位が好ましい。一般式 (Cp-9) において R_{11}

としては $R_{11}CONH$ -基、 $R_{11}SO_2NH$ -基、



-基、ニトロ基またはシアノ基が好ましい。

一般式 (Cp-10) において R_{11} は



-基が好ましい。

次に R_{11} 、 R_{11} の代表的な例について説明する。

R_{11} としては (i) -ブチル基、4-メトキシフェニル基、フェニル基、3-(2-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル基、またはメチル基が挙げられる。 R_{11} および R_{11} としては、フェニル基、2-クロロ-5-エトキシ基、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル基、2-クロロ-5-ヘキサデシルスルホンアミドフェニル基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニル基、2-クロロ-5-(4-(2-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル基、2-クロロ-5-(2-(2-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル基、2-メトキシフェニル基、2-メトキシ-5-テトラデシルオキシカルボニルフェニル基、2-クロロ-5-(1-エトキカルボニルエトキシカルボニル)フェニル基、2-ビリジル基、2-クロロ-5-オクチルオキシカルボニルフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2-クロロ-5-(1-ドデシルオキシ

カルボニルエトキシカルボニル)フェニル基、2-クロロフェニル基または2-エトキシフェニル基が挙げられる。

R_{11} としては、ブタノイルアミノ基、2-クロロ-3-プロパノイルアミノアニリノ基、3-(2-(2-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド)ベンズアミド基、3-(4-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド)ベンズアミド基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリン基、5-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシアセトアミド)ベンズアミド基、2-クロロ-5-ドデセニルスクシンイミドアニリノ基、2-クロロ-5-(2-(3-(1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)テトラデカンアミド)アニリノ基、2, 2-ジメチルプロパノアミド基、2-(3-ペンタデシルフェノキシ)ブタンアミド基、ピロリジノ基またはN, N-ジブチルアミノ基が挙げられる。 R_{11} としては、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2-クロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2, 3-ジク

ロフェニル基、2, 6-ジクロロ-4-メトキシフェニル基、4-(2-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル基または2, 6-ジクロロ-4-メタンスルホニルフェニル基、が好ましい例である。R₁₀としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、メトキシ基、エトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、3-フェニルウレイド基、または3-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基が挙げられる。R₁₁としては3-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、3-(4-(2-(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ)テトラデカンアミド)フェニル)プロピル基、メトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、メチル基、1-メチル-2-(2-オクチルオキシ-5-(2-オクチルオキシ-5-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニルスルホンアミド)フェニルスルホンアミド)エチル基、3-(4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホンアミド)フェニル)プロピル基、1, 1-ジメチル

-2-(2-オクチルオキシ-5-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニルスルホンアミド)エチル基、またはドデシルチオ基が挙げられる。R₁₂としては2-クロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ヘptaフルオロプロピル基、1-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、3-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、2, 4-ジ-1-アミルメチル基、またはフリル基が挙げられる。R₁₃としてはクロル原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、2-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド基、2-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ヘキサタンアミド基、2-(2, 4-ジ-1-オクチルフェノキシ)オクタタンアミド基、2-(2-クロロフェノキシ)テトラデカンアミド基、2-(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ)テトラデカンアミド基、または2-(2-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシアセトアミド)フェノキシ)ブタンアミド基が挙げられる。

R₁₄としては4-シアノフェニル基、2-シアノフェニル基、4-ブチルスルホニルフェニル基、4-プロピルスルホニルフェニル基、4-クロロ-3-シアノフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、または3, 4-ジクロロフェニル基が挙げられる。R₁₅としては、プロピル基、2-メトキシフェニル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、シクロヘキシル基、3-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、4-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブチル基、3-ドデシルオキシプロピル基、1-ブチル基、2-メトキシ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル基、または1-ナフチル基が挙げられる。R₁₆としてはイソブチルオキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、メタンスルホンアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、3-フェニルウレイド基、ブトキシカルボニルアミノ基、またはアセトアミド基が挙げられる。R₁₇としては、2, 4-ジ-1-アミルフェノキシアセトアミド

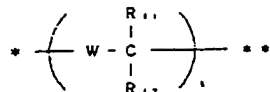
基、2-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド基、ヘキサデシルスルホンアミド基、N-メチル-N-オクタデシルスルファモイル基、N, N-ジオクチルスルファモイル基、4-1-オクチルベンゾイル基、ドデシルオキシカルボニル基、クロール原子、ニトロ基、シアノ基、N-(4-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブチル)カルバモイル基、N-3-(2, 4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピルスルファモイル基、メタンスルホニル基またはヘキサデシルスルホニル基が挙げられる。

一般式(C)において、L₁は好ましくは以下のもので挙げられる。

(1) ヘミアセタールの開裂反応を利用する基

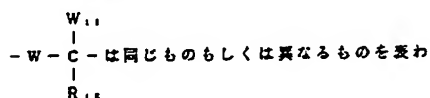
例えば米国特許第4, 146, 396号、特開昭60-249148号および同60-249149号に記載があり下記一般式で表わされる基である。ここで*印は一般式(C)で表わされる化合物のA、L₁と結合する位置を表わし、**印はL₂またはZと結合する位置を表わす。

一般式 (T-1)

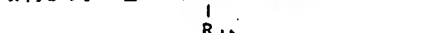


式中、Wは酸素原子、イオウ原子または $\begin{array}{c} -N- \\ | \\ R_{13} \end{array}$

基を置き、 R_{11} および R_{12} は水素原子または置換基を置き、 R_{13} は置換基を置き、 \ast は1または2を表す。 \ast が2のとき、2つの

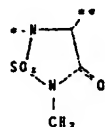


す。 R_{11} および R_{12} が置換基を置きときおよび R_{13} の代表的な例は各々 R_{13} 基、 $R_{13}CO$ 基、 $R_{13}SO_2$ 基、 $R_{13}NCO$ 基または



$R_{13}NSO_2$ 基が挙げられる。ここで R_{13} は脂

肪族基、芳香族基または複素環基を置き、 R_{13} は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基



(2) 分子内求核置換反応を利用して開裂反応を起こさせる基

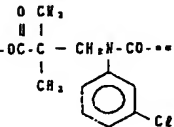
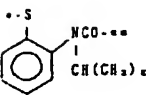
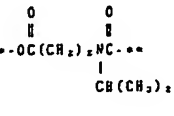
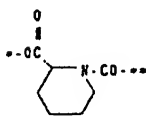
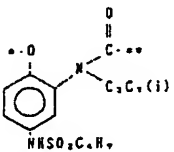
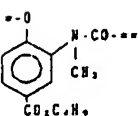
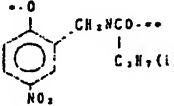
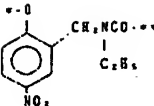
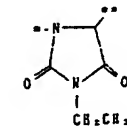
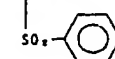
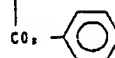
例えば米国特許第4,248,292号に記載のあるタイミング基が挙げられる。下記一般式で表わすことができる。

一般式 (T-2)



式中、Nuは求核基を置き、酸素原子またはイオウ原子が求核種の例であり、Eは求電子基を置き、Nuより求核攻撃を受けて $\ast \ast$ 印との結合を開裂できる基でありLinkはNuとEとが分子内求核置換反応することができるように立体的に関係づける連結基を置き、一般式 (T-2) で表わされる基の具体例としては例えば以下のものである。

を表す。 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} の各々が2価基を置き、連結し、環状構造を形成する場合も包含される。一般式 (T-1) で表わされる基の具体例としては以下のような基が挙げられる。

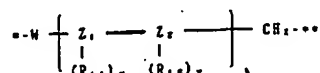


特開平4-184435 (39)

(3) 共役系に沿った電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせる基。

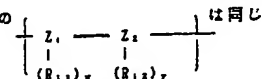
例えば米国特許第4,409,323号、同第4,421,845号、特開昭57-188035号、同58-98728号、同58-209736号、同58-209737号、同58-209738号等に記載があり、下記一般式(T-3)で表わされる基である。

一般式(T-3)



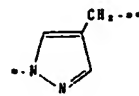
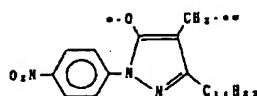
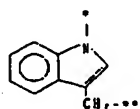
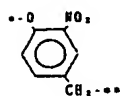
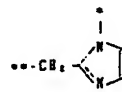
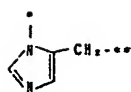
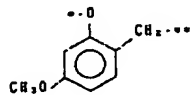
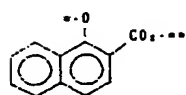
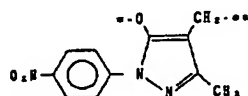
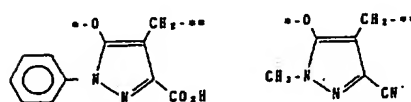
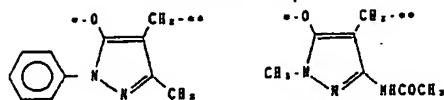
式中、*印、**印、W、R₁₁、R₁₂およびxは(T-1)について説明したのと同じ意味を要す。ただし、R₁₁とR₁₂とが結合してベンゼン環または複素環の構成要素となってもよい。また、R₁₁もしくはR₁₂とWとが結合してベンゼン環または複素環を形成してもよい。また、Z₁とZ₂はそれぞれ独立に炭素原子または窒素原子を要し、xとyは0または1を要す。Z₁が炭素原

子のときxは1であり、Z₁が窒素原子のときxは0である。Z₁とyとの関係もZ₂とxとの関係と同じである。また、iは1または2を表わし、iが2のとき2つの



でも異なってもよい。

以下に(T-3)の具体例を挙げる。

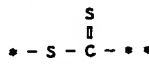
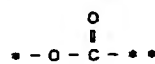


(4) エステルの加水分解による開裂反応を利用する基。

例えば西独公開特許第2,626,315号に記載のある連結基であり以下の基が挙げられる。式中*印および**印は一般式(T-1)について説明したのと同じ意味である。

一般式(T-4)

一般式(T-5)

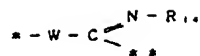


(5) イミノケタールの開裂反応を利用する基。

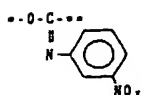
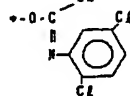
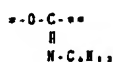
例えば米国特許第4,546,073号に記載のある連結基であり、以下の一般式で表わされる

基である。

一般式 (T-6)



式中、*印、**印およびWは一般式 (T-1) において説明したのと同じ意味であり、 R_{11} は R_{12} と同じ意味を表わす。一般式 (T-6) で表わされる基の具体的例としては以下の基が挙げられる。

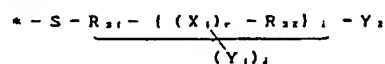


L_1 として好ましくは (T-1) ~ (T-5) で示されるものであり、特に好ましくは (T-1) と (T-4) である。

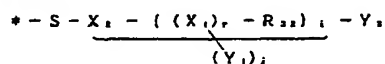
(C) における $A - (L_1)_2 -$ と結合するのが好ましい例である。

Zで表わされる基は好ましくは下記一般式 (D-I)、(D-II) または (D-III) で表わされる基である。

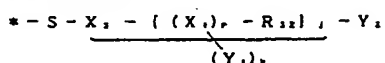
一般式 (D-I)



一般式 (D-II)



一般式 (D-III)

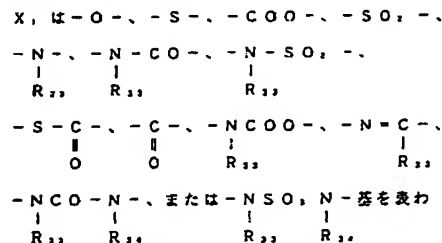


式中*印は $A - (L_1)_2 -$ と結合する位置を表わし、 R_{21} は炭素数1~8好ましくは1~5の2価の脂肪族基を表わし、 R_{22} は R_{21} と同じ意味の基、炭素6~10の2価の芳香族基または3員な

り好ましくは0または1である。

一般式 (C) においてZで表わされる基に詳しくは公知の漂白促進剤残基が挙げられる。例えば米国特許第3,893,858号明細書、英国特許第1138842号明細書、特開昭53-141623号公報に記載されている如き種々のノルカプト化合物、特開昭53-95630号公報に記載されている如きジスルフィド結合を有する化合物、特開昭53-9854号公報に記載されている如きチアゾリジン誘導体、特開昭53-94927号公報に記載されている如きイソチオ尿素誘導体、特開昭45-8506号公報、特開昭49-26586号公報に記載されている如きチオ尿素誘導体、特開昭49-42349号公報に記載されている如きチオアミド化合物、特開昭55-26506号公報に記載されている如きジチオカルバミン酸塩類、米国特許第45-52834号明細書に記載されている如きアリーレンジアミン化合物等である。これらの化合物は、分子中に含まれる置換可能なヘテロ原子において、一般式

いし8員環、好ましくは5員もしくは6員環の2価の置換基を表わし、



し、 X_2 は炭素数6~10の芳香族基を表わし、 X_1 はSと結合する少なくとも1個の炭素原子を環内に有する3員ないし8員環の、好ましくは5員または6員環の置換基を表わし、 Y_1 はカルボキシル基もしくはその塩、スルホ基もしくはその塩、ヒドロキシル基、ホスホン酸基もしくはその塩、アミノ基 (炭素数1~4の脂肪族基で置換されてよい)、 $-NH_2$ 、 $-R_{21}$ もしくは $-SO_2NH-R_{21}$ 基を表わし (ここで塩とはナトリウム塩、カリウム塩もしくはアンモニウム塩などを意味する)、 Y_2 は Y_1 で説明したのと同

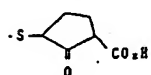
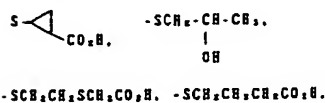
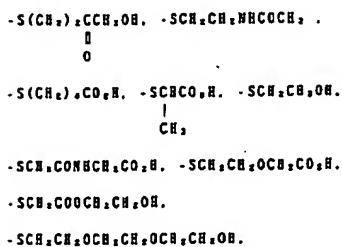
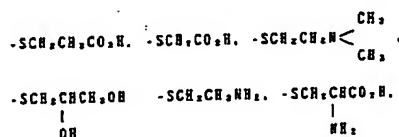
じ意味の基もしくは水素原子を置き、 r は 0 または 1 を置き、 i は 0 ないし 4 の整数を置き、 j は 1 ないし 4 の整数を置き k は 0 ないし 4 の整数を置き。但し、 j 個の Y_i は $R_{21} - \{(X_i)_r - R_{22}\}$ および $X_i - \{(X_i)_r - R_{22}\}$ の置換可能な位置において結合し、 k 個の Y_j は $X_j - \{(X_j)_r - R_{22}\}$ の置換可能な位置において結合し、 k および j が複数のとき各々 k および j 個の Y_i は同じものまたは異なるものを入れ、 i が複数のとき i 個の $(X_i)_r - R_{22}$ は同じものまたは異なるものを入れ。ここで R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は各々水素原子または炭素数 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 5 の脂肪族基を置き、 R_{21} ないし R_{23} は脂肪族基を置きとき環状もしくは環状、直鎖もしくは分枝、飽和もしくは不飽和、置換もしくは無置換のいずれであってもよい。無置換が好ましいが、置換基としては例えばハロゲン原子、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、

エチルチオ基）などが挙げられる。

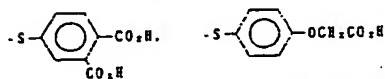
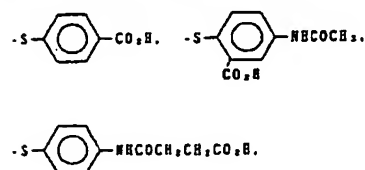
X_i で置換される芳香族基および R_{23} が芳香族基を置きときの芳香族基に置換基を有してもよい。例えば、前記脂肪族置換基として列挙したものが挙げられる。

X_i で置換される複素環基および R_{23} が複素環基を置きときの複素環基はヘテロ原子として酸素原子、イオウ原子もしくは窒素原子を有する飽和もしくは不飽和、置換もしくは無置換の複素環基である。例えばピリジン環、イミダゾール環、ピペリジン環、オキシラン環、スルホラン環、イミダゾリジン環、チアゼピン環またはピラゾール環などが挙げられる。置換基としては前記脂肪族置換基として列挙したものなどが挙げられる。

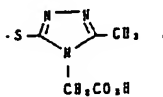
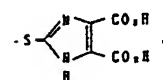
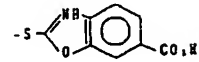
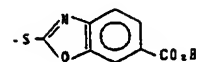
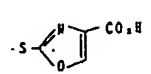
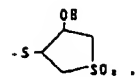
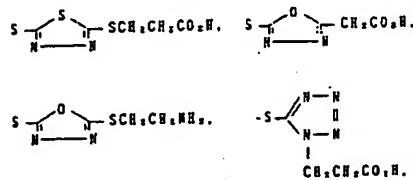
一般式 (D-1) で置換される基の具体例としては例えば以下のものが挙げられる。

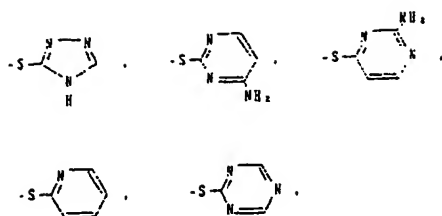


一般式 (D-1) で置換される基の具体例としては例えば以下のものが挙げられる。



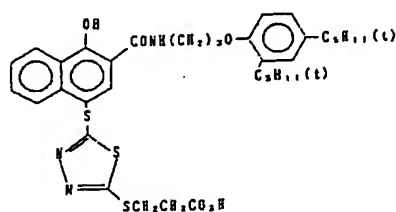
一般式 (D-1) で置換される基の具体例としては例えば以下のものが挙げられる。



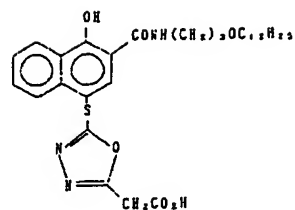


次に本発明に好ましく用いられる漂白促進剤を放出する化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

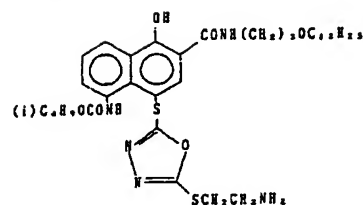
C - (1)



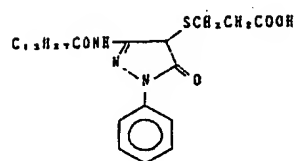
C - (2)



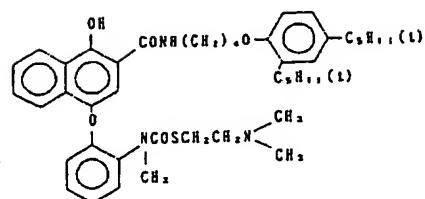
C - (3)



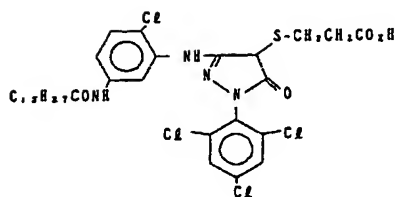
C - (4)



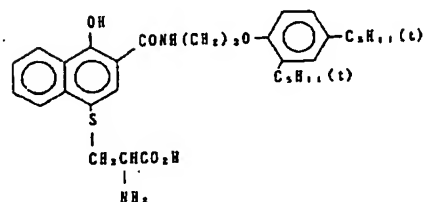
C - (7)



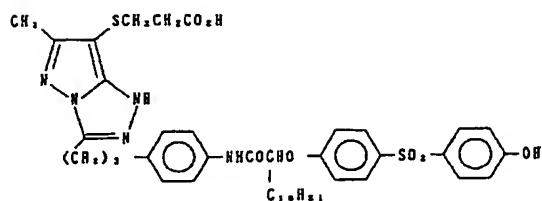
C - (5)



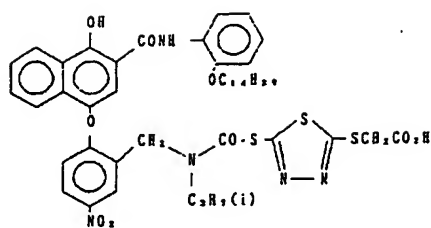
C - (8)



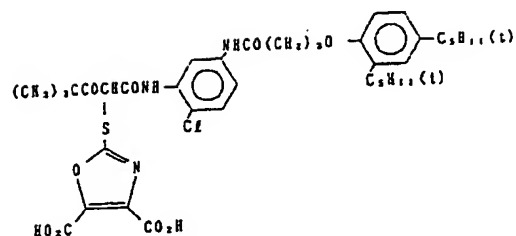
C - (6)



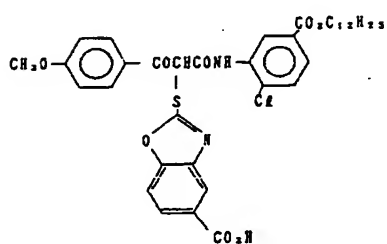
C - (1 7)



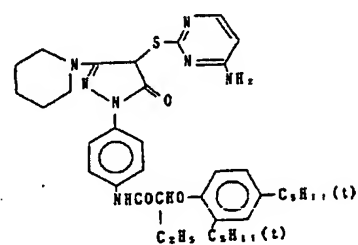
C - (1 9)



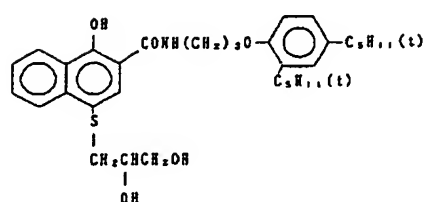
C - (1 8)



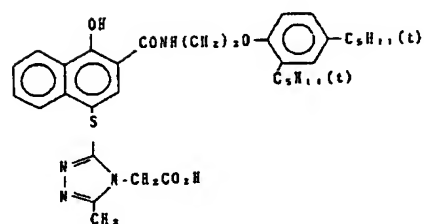
C - (2 0)



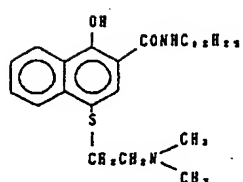
C - (2 1)



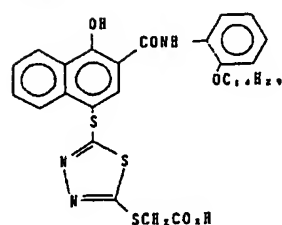
C - (2 3)



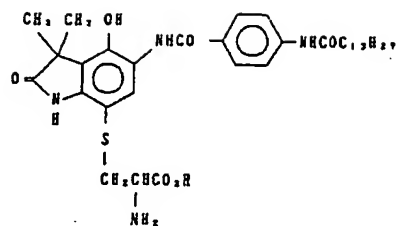
C - (2 2)



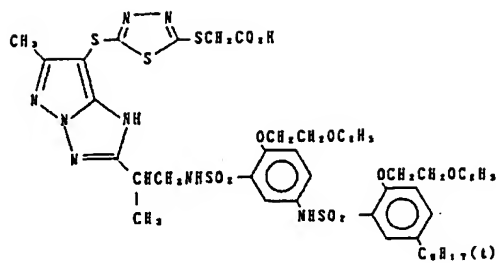
C - (2 4)



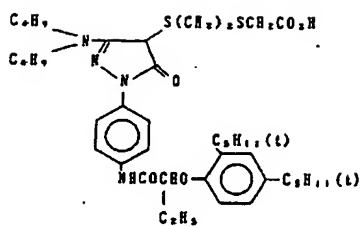
C - (2 5)



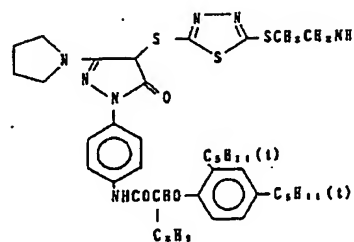
C - (2 7)



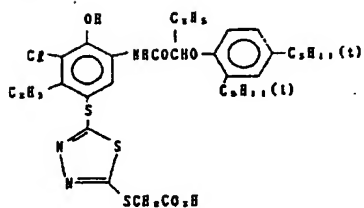
C - (2 6)



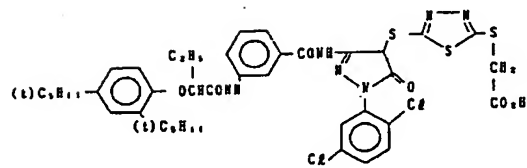
C - (2 8)



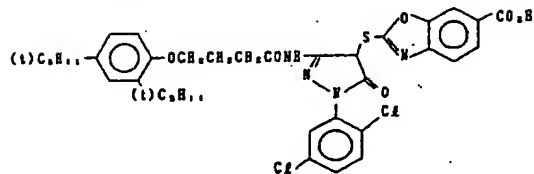
C - (2 9)



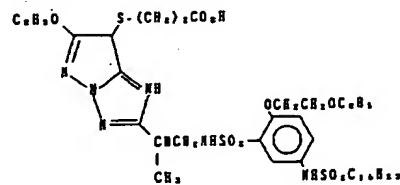
C - (3 1)



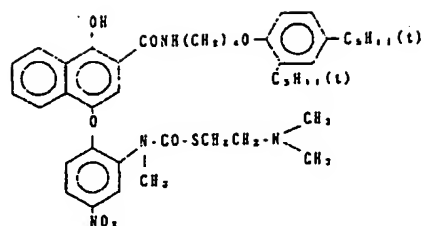
C - (3 0)



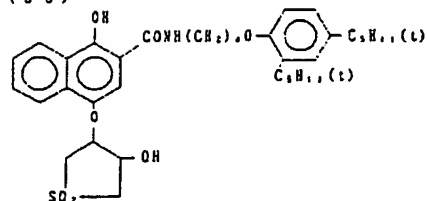
C - (3 2)



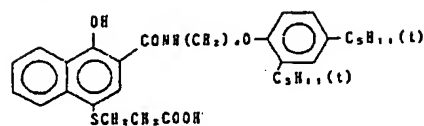
C - (3 3)



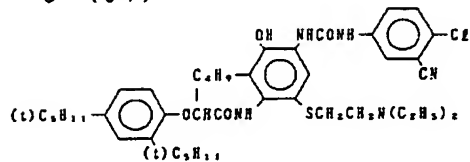
C - (3 6)



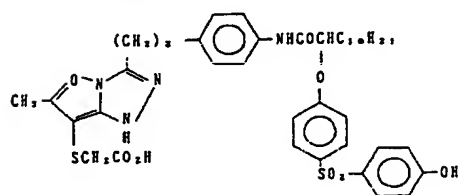
C - (3 4)



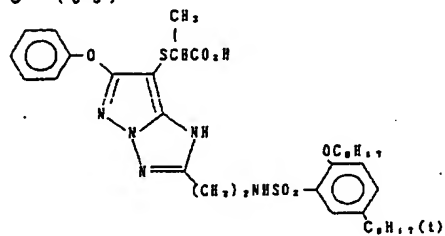
C - (3 7)



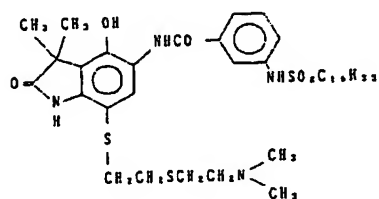
C - (3 5)



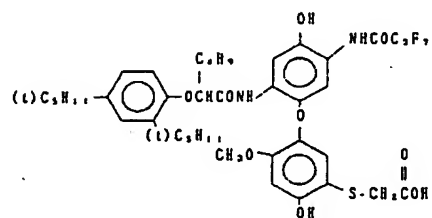
C - (3 8)



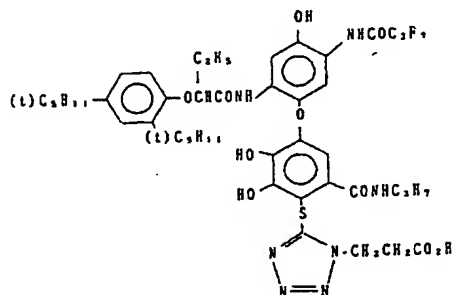
C - (3 9)



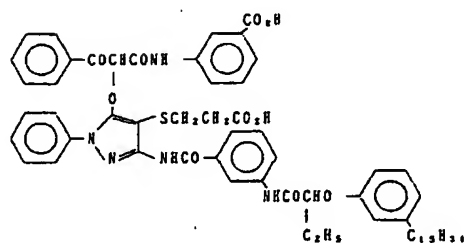
C - (4 1)



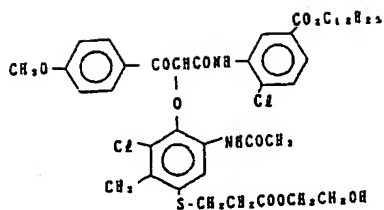
C - (4 0)



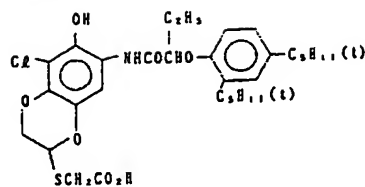
C - (4 2)



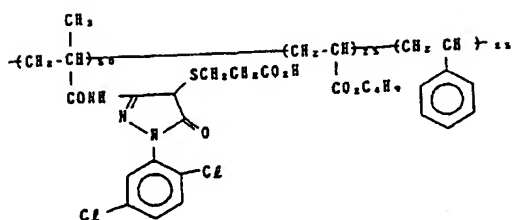
C - (43)



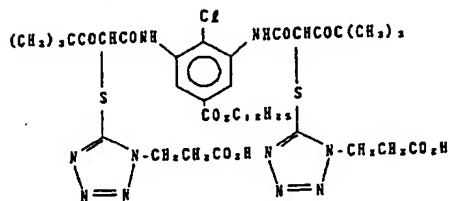
C - (45)



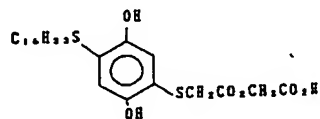
C - (44)



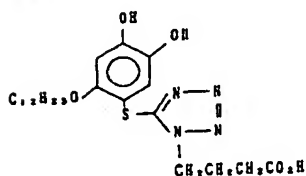
C - (46)



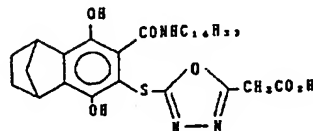
C - (47)



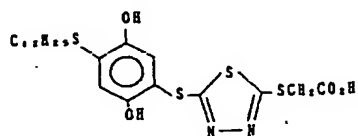
C - (48)



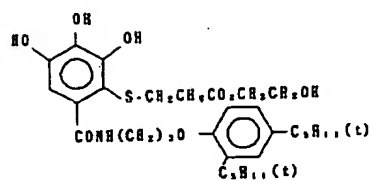
C - (51)



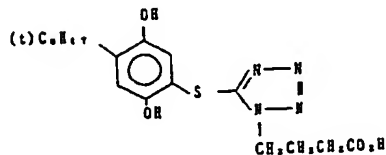
C - (49)



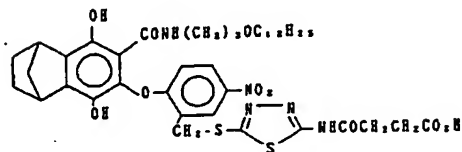
C - (52)



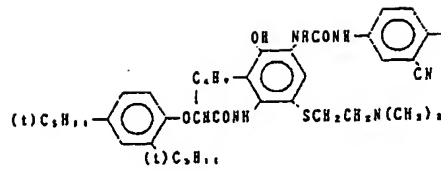
C - (50)



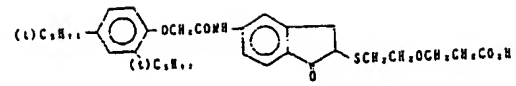
C - (53)



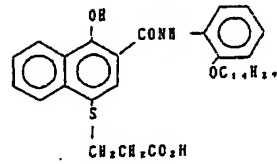
C - (5 4)



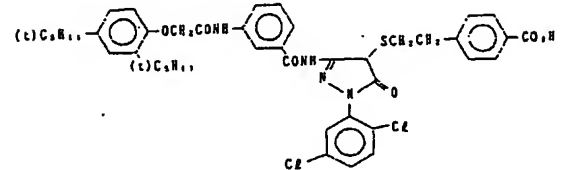
C - (5 7)



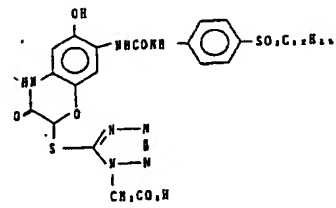
C - (5 5)



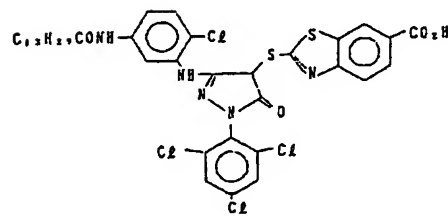
C - (5 8)



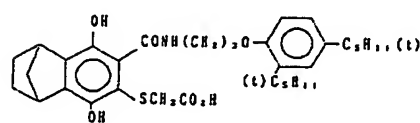
C - (5 9)



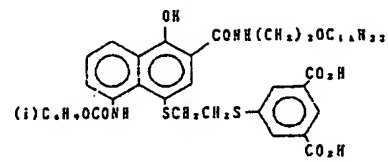
C - (5 6)



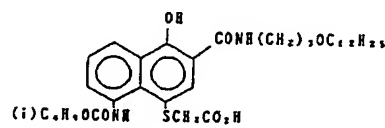
C - (6 0)



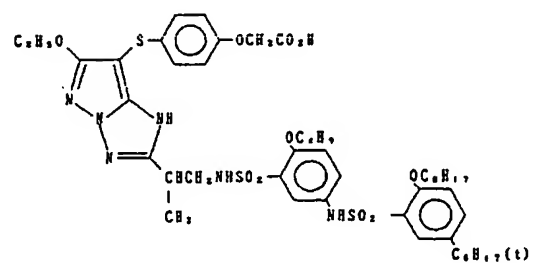
C - (6 3)



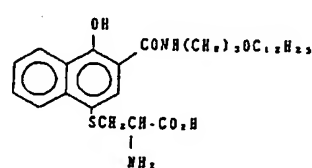
C - (6 1)



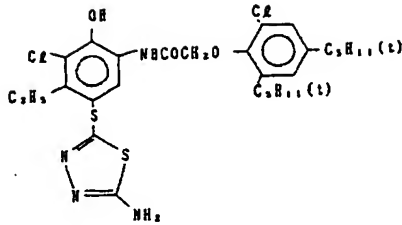
C - (6 4)



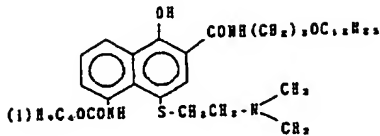
C - (6 2)



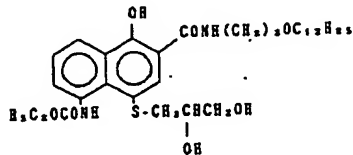
C - (65)



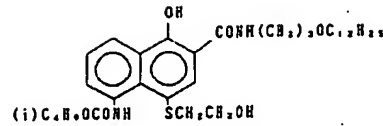
C - (66)



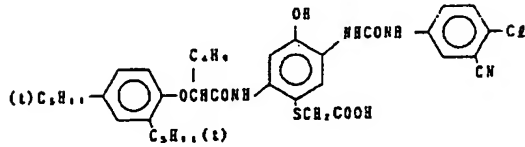
C - (67)



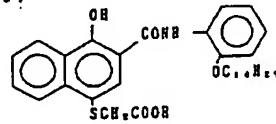
C - (68)



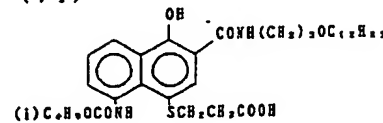
C - (69)



C - (70)



C - (71)



その他、リサーチ、ディスクロージャー 1100
No 24241号、同11449号、特開昭61-
201247号公報、特開昭63-106749
号、同63-121843号、同63-1218
44号に記載された化合物も同様に用いられる。

また、本発明に用いられる漂白促進剤放出化合物は、上記の特許明細書の記載に基づいて容易に合成することができる。

本発明にかかわる漂白促進剤放出化合物は、感光材料を構成するいずれの層にも添加することができるが、感光性乳剤層に添加することが好ましい。その添加量は、いずれの層においても1部当り 1×10^{-4} から 1×10^{-2} モルの範囲であり、 1×10^{-4} から 5×10^{-3} モルの範囲が好ましい。

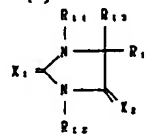
本発明の漂白促進剤放出化合物の添加方法は、後述の通常のカプラーと同様にして感光材料に添加することができる。

本発明の感光材料には、感光材料の製造後、像露光を与えて発色現象処理されるまでの間の感光材料の経時保存性を改良する目的でホルマリンス

カベンジャー（ホルムアルデヒド類と反応してこれを固定する化合物）を使用することが好ましい。

これらホルマリンスカベンジャーとしては下記一般式（S-I）及び／または（S-II）で表わされる化合物またはそれらの塩を含有することが特に好ましい。

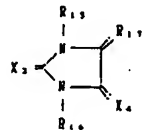
一般式（S-I）



〔式中、X₁ および X₂ は酸素原子または-NH基、R₁₁ および R₁₂ は水素原子、アシル基または置換基を有してもよい炭化水素残基、R₁₃ および R₁₄ は水素原子、水酸基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよい炭化水素残基または-OR基（Rは置換基を有してもよい炭化水素残基）を表わし、R₁₁ と R₁₂ は連結して5〜6員飽和炭素環を形成してもよい。ただし R₁₁ および R₁₂ は水酸化メチル基であることはなく、

またX₁およびX₂がともに酸素原子であってしかもR₁およびR₂がともに置換基を有してもよいアミノ基以外の基であるときまたはR₁とR₂が連結して5～6員飽和炭素型核を形成するときにはR₁およびR₂の少なくとも1つは酸素原子である。]

一般式 (S-II)

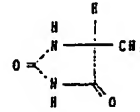


(式中、X₁およびX₂は酸素原子または=NH基、R₁およびR₂は酸素原子、アシル基または置換基を有してもよい炭化水素残基、R₁は置換基を有してもよいイミノ基または置換基を有してもよい炭化水素残基を要する。ただしR₁およびR₂は水酸化ノシル基であることはなく、またX₁およびX₂がともに酸素原子であってしかもR₁が置換基を有してもよい炭化水素残基であるときにはR₁およびR₂の少なくとも1つは酸素

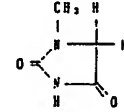
原子である。]

以下にこれら化合物の具体例を挙げる。

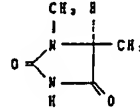
(S-1)



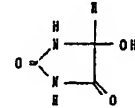
(S-2)



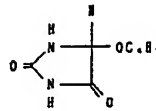
(S-3)



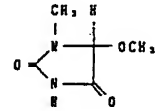
(S-4)



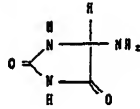
(S-5)



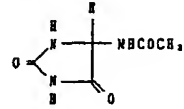
(S-6)



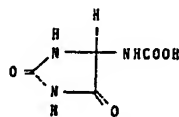
(S-7)



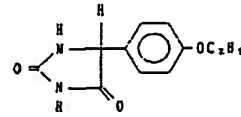
(S-8)



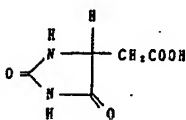
(S-9)



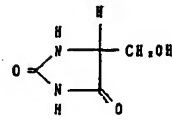
(S-13)



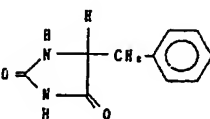
(S-10)



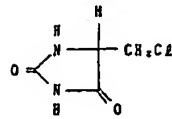
(S-14)



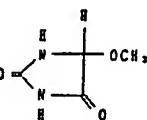
(S-11)



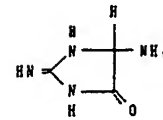
(S-15)



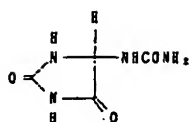
(S-12)



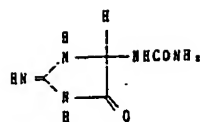
(S-16)



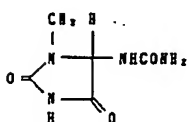
(S-17)



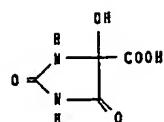
(S-21)



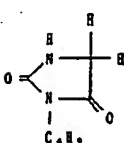
(S-18)



(S-22)



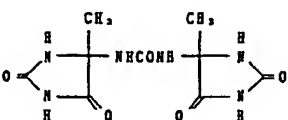
(S-19)



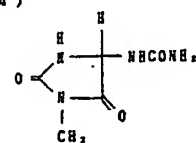
(S-23)



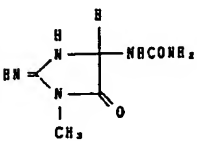
(S-20)



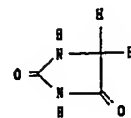
(S-24)



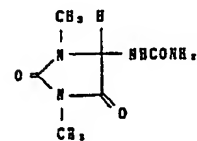
(S-25)



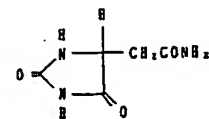
(S-29)



(S-26)



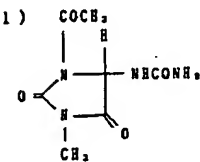
(S-30)



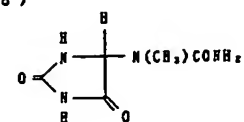
(S-27)



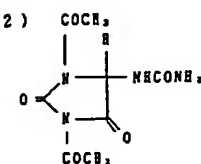
(S-31)



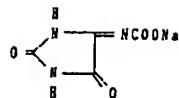
(S-28)



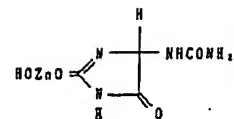
(S-32)



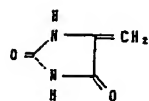
(S-33)



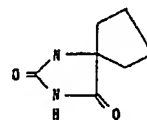
(S-37)



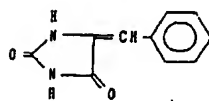
(S-34)



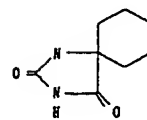
(S-38)



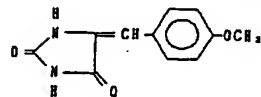
(S-35)



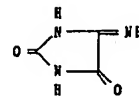
(S-39)



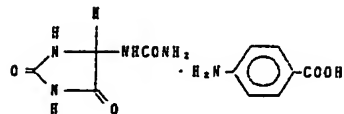
(S-36)



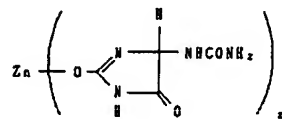
(S-40)



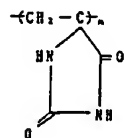
(S-41)



(S-42)



(S-43)



これら化合物は、たとえばブレタン・オブ・ザ
・ケミカル・ソサイアティ・オブ・ジャパン
(Bulletin of the Chemical Society of Japan)
39巻1559~1567頁、1734~173
8頁(1966)、ケミッシュ・ベリヒテ
(Chemische Berichte) 54B巻1802~18
33頁、2441~2479頁(1921)など
に記載されている方法に準じて合成すること
ができる。

これら化合物は1種または2種以上を組み合
わせて感光材料中のいかなる層に添加されてもよいが、
中間層、フィルター層、保護層、アンチハレーシ
ョン層など感光性乳剤層以外の補助層に添加する
ことが好ましい。

これらの化合物は、感光材料の保存中にカブラ
ーに悪影響を与えるホルアルデヒド類、特にホル
ムアルデヒドガスを固定し、感光材料の経時安定
性を改良するのみならず、感光材料の撮影後から
発色現像処理されるまでの間の経時安定性をも改
良するものであり、さらには発色現像処理後の色

像堅牢性をも改良する効果を有している。

本発明の感光材料は、支持体上に青感光性層、緑感光性層、赤感光性層のハロゲン化銀乳剤層のうち少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光のいずれかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感光性層、緑感光性層、青感光性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GL/GL/RH/RL/RHの順等に設置することができる。

また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GL/RHの順に配列することもできる。

また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層か

ら中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されるようなカプラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように減色防止剤を含んでいてもよい。

各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

具体例として支持体から最も遠い側から、低感

度から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

その他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。

また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八

面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約0.2ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約10ミクロンに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (R.D.) № 17643 (1978年12月)、22~23頁、"1. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)"、および同 № 18716 (1979年11月)、648頁、同 № 307105 (1989年11月)、863~865頁、およびグラフィケデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Giafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal

Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V.L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。

米国特許第3,574,628号、同3,655,394号および英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・オブ・エンジニアリング (Gatoff, *Photographic Science and Engineering*)、第14巻248~257頁 (1970年)；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構

造をなしていてもよい。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよい。このコア/シェル型内部潜像型乳剤の調製方法は、特開昭59-133542号に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは、現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディ

スクロージャー № 17643、同 № 18716 および同 № 307105 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、密度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

米国特許第4,082,553号に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に好ましく使用できる。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一概に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいう。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子の調製法は、米国特許第4,626,498号、

特開昭59-214852号に記載されている。

粒子内部がかぶらされたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、同一のハロゲン組成をもつものでも異なるハロゲン組成をもつものでもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の粒子サイズには特別な限定はないが、平均粒子サイズとしては0.01~0.75 μ m、特に0.05~0.6 μ mが好ましい。また、粒子形状については特に限定はなく、規則的な粒子でもよく、また、多分散乳剤でもよいが、単分散（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像撮露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的

に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカプラされていないほうが好ましい。

微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。

微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01~0.5 μ mが好ましく、0.02~0.2 μ mがより好ましい。

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。この場合、ハロゲン化銀粒子の表面は、化学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を好ましく含有させることができる。

本発明の感光材料の塗布量は、10.0g/

㎡以下であり、7.0g/㎡以下が好ましく、5.0g/㎡以下が特に好ましい。

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の3つのリサーチ・ディスクローチャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	RD17843 [1978年12月]	RD18716 [1979年11月]	RD307105 [1980年11月]
1. 化学増感剤	29頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤、染色増感剤	23~24頁	648頁右欄~649頁右欄	885~888頁
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. かき取り防止剤、安定剤	24~25頁	649頁右欄	888~890頁
6. 光吸収剤、フィルタージェル、紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~650頁左欄	873頁
7. ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左欄~右欄	872頁
8. 色素遷移安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
9. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874~875頁
10. バインダー	26頁	651頁左欄	873~874頁
11. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
12. 塗布助剤、裏面活性剤	26~27頁	650頁右欄	875~876頁
13. スタチック防止剤	27頁	650頁右欄	876~877頁
14. フット剤		650頁右欄	878~879頁

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許 4, 411, 987 号や同第 4, 435, 503 号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

本発明の感光材料には、米国特許第 4, 740, 454 号、同第 4, 788, 132 号、特開昭 62-18539 号、特開平 1-283551 号に記載のメルカプト化合物を含有させることが好ましい。

本発明の感光材料に、特開平 1-106052 号に記載の、現像処理によって生成した現像銀量とは無関係にかぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤またはそれらの前駆体を放出する化合物を含有させることが好ましい。

本発明の感光材料には、国際公開 W088/04794 号、特開平 1-502912 号に記載された方法で分散された染料または EP317, 308A 号、米国特許 4, 420, 555 号、特開平 1-259358 号に記載の染料を含有させる

ことが好ましい。

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー No 17643、VII-C-G、および同 No 307105、VII-C-G に記載された特許に記載されている。

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第 3, 933, 501 号、同第 4, 022, 620 号、同第 4, 326, 024 号、同第 4, 401, 752 号、同第 4, 248, 961 号、特公昭 58-10739 号、英国特許第 1, 425, 020 号、同第 1, 476, 760 号、米国特許第 3, 973, 968 号、同第 4, 314, 023 号、同第 4, 511, 649 号、欧州特許第 249, 473A 号、等に記載のものが好ましい。

マゼンタカプラーとしては 5-ビラゾロン系及びビラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第 4, 310, 619 号、同第 4, 351, 897 号、欧州特許第 73, 636 号、米国特許第 3, 061, 432 号、同第 3, 725, 06

7 号、リサーチ・ディスクロージャー No 24220 (1984 年 6 月)、特開昭 60-33552 号、リサーチ・ディスクロージャー No 24230 (1984 年 6 月)、特開昭 60-43659 号、同 61-72238 号、同 60-35730 号、同 55-118034 号、同 60-185951 号、米国特許第 4, 500, 630 号、同第 4, 540, 654 号、同第 4, 556, 630 号、国際公開 W088/04795 号等に記載のものが特に好ましい。

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第 4, 052, 212 号、同第 4, 146, 396 号、同第 4, 228, 233 号、同第 4, 296, 200 号、同第 2, 369, 929 号、同第 2, 801, 171 号、同第 2, 772, 162 号、同第 2, 895, 826 号、同第 3, 772, 002 号、同第 3, 758, 308 号、同第 4, 334, 011 号、同第 4, 327, 173 号、西独特許公開第 3, 329, 729 号、欧州特許第 1

21, 365A 号、同第 249, 453A 号、米国特許第 3, 446, 622 号、同第 4, 333, 999 号、同第 4, 775, 616 号、同第 4, 451, 559 号、同第 4, 427, 767 号、同第 4, 690, 889 号、同第 4, 254, 212 号、同第 4, 296, 199 号、特開昭 61-42658 号等に記載のものが好ましい。

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第 3, 451, 820 号、同第 4, 080, 211 号、同第 4, 367, 282 号、同第 4, 409, 320 号、同第 4, 576, 910 号、英国特許 2, 102, 137 号、欧州特許第 341, 188A 号等に記載されている。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第 4, 366, 237 号、英国特許第 2, 125, 570 号、欧州特許第 96, 570 号、西独特許 (公開) 第 3, 234, 533 号に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカラードカプラーは本発明のイエローカラーシアンカ

ブラーに加えて、リサーチ・ディスクロージャー誌17643のVII-G項、同誌307105のVI-G項、米国特許第4,163,670号、特開昭57-39413号、米国特許第4,004,929号、同第4,138,258号、英国特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4,774,181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4,777,120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素ブレイカー基を懸濁基として有するカプラーを用いることも好ましい。

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像即剥剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、VI-F項及び同誌307105、VI-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許4,248,962号、

同4,782,012号に記載されたものが好ましい。

現像時に画像状に造粒剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化物との酸化還元反応により、かぶせ剤、現像促進剤、ハロゲン化炭素溶剤等を放出する化合物も好ましい。

その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4,130,427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4,283,472号、同第4,338,393号、同第4,310,618号等に記載の多量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カプラー、

DIRカプラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173,302A号、同第313,308A号に記載の懸濁後復色する色素を放出するカプラー、米国特許第4,555,477号等に記載のリガンド放出カプラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4,774,181号に記載の蛍光色素を放出するカプラー等が挙げられる。

本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散法により感光材料に導入できる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。

水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類(ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-1-アミルフェニル)フタレート、ビス

(2,4-ジ-1-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレートなど)、リン酸またはホスホン酸のエステル類(トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど)、安息香酸エステル類(2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど)、アミド類(N,N-ジエチルデカンアミド、N,N-ジエチラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドンなど)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリアルアルコール、2,4-ジ-1-アミルフェノールなど)、脂肪族カルボン酸エステル類(ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロー

ルトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレートなど)、アニリン誘導体(N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tertiary-octylアニリンなど)、炭化水素類(パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど)などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願(OLS)第2, 541, 274号および同第2, 541, 230号などに記載されている。

本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941

号に記載の1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール等の各種の防曇剤もしくは防微剤を添加することが好ましい。

本発明は種々のカラー感光材料に適用することができるが、好ましくは一般用もしくは映画用のカラーネガフィルムが代表的な例である。

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD, №17643の28頁、同№18716の647頁右欄から648頁左欄、および同№307105の879頁に記載されている。

本発明の感光材料は、乳剤層を有する例の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また露光速度T_{1/2}は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下(2日)で測定した

膜厚を意味し、露光速度T_{1/2}は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン(A.Green)らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr.Sci.Eng.), 19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより、測定でき、T_{1/2}は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。

膜膨潤速度T_{1/2}は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式:(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚に従って計算できる。

本発明の感光材料は、乳剤層を有する例の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm~20μmの親水

性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤等を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD, №17643の28~29頁、同№18716の651左欄~右欄、および同№307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N

—β—ヒドロキシエチルアニリン、3—メチル—4—アミノ—N—エチル—N—β—メタンスルホンアミドエチルアニリン、3—メチル—4—アミノ—N—エチル—β—メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはポートルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3—メチル—4—アミノ—N—エチル—N—β—ヒドロキシエチルアニリン硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N、N—ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類

の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、1—フェニル—3—ビラゾリドンのような補助現像主剤、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサングジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1—ヒドロキシエチリデン—1, 1—ジホスホン酸、ニトリロ—N, N, N—トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン—N, N, N, N—テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン—ジ(ο—ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げる事ができる。

これらの発色現像液のpHは9～12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量

は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3ℓ以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ℓ以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。

即ち、

$$\text{開口率} = \frac{\text{処理液と空気との接触面積 (cm}^2\text{)}}{\text{処理液の容量 (cm}^3\text{)}}$$

上記の開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001～0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き重等の遮蔽物を設けるほかに、特開平1—82033号に記載された可動重を用いる方法、特開昭63—216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げる事ができる。開口率を低減させることは、発色現

像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化などの全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

発色現像処理の時間は、通常2～5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主剤を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることができる。

発色現像後の写真乳剤層は通常脱脂処理される。脱脂処理工程は、発色現像処理工程後直ちに行なわれてもよいし、脱脂処理工程の前に補助処理工程、例えば、中和処理、硬膜処理、水洗などの工程を含んでもよい。また、補助処理工程は、脱脂処理工程間に行なわれてもよく、脱脂処理工程が終了し、乾燥直前に行なわれてもよい。通常、脱脂処理工程が終了し、乾燥直前には水洗及び／又は安定化処理が行なわれる。

本発明においては、この発色現像処理工程終了

後の処理工程の全処理時間は、3分15秒以内が好ましい。より好ましくは2分30秒以内であり、最も好ましいのは2分以内である。

脱色処理工程においては、発色現像処理された感光材料は通常漂白処理されるが、漂白処理は定着処理と同時にこなされてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二種の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(Ⅱ)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄(Ⅲ)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジメチルアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、

リンゴ酸などの錯塩などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩、及び1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4. 0～8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、同2, 059, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-

-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャー№17129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1, 127, 715号、特開昭58-16, 235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40, 943号、同49-59, 644号、同53-94, 927号、同54-35, 727号、同55-26, 506号、同58-163, 940号記載の化合物；具化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 8

58号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95, 630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 552, 834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数(pKa)が2～5である化合物で、具体的には酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸などが好ましい。

定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素などの併用も好ま

しい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル亜硫酸塩付加物あるいは欧州特許第294769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

本発明において、定着液または漂白定着液には、pH調整のためにpKaが6.0～9.0の化合物、好ましくは、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1～1.0モル/l添加することが好ましい。

脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分～3分、更に好ましくは1分～2分である。また、処理温度は25℃～50℃、好ましくは35℃～45℃である。好ましい温度範囲においては、脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

58号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持ち込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイパープレートと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。

本発明の感光材料に用いられる自動現像液は、特開昭60-191257号、同60-1912

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭62-288, 838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8, 542号に記載のイソシアゾン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防菌技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で

種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物などを挙げるができる。

この安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバ

ーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

自動現像機などを用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種ブレイカーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー№14,850及び同№15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良

い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号等に記載されている。

本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆に低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

(実施例)

以下に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料である試料101を作成した。

(感光層の組成)

塗布量はハロゲン化銀およびコロイド銀についてはg/ml単位で表した銀の量を、またカプラー、

添加剤およびゼラチンについてはg/ml単位で表した量を、また増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	銀塗布量	0.20
ゼラチン		2.20
UV-1		0.11
UV-2		0.20
Cpd-1		4.0×10^{-2}
Cpd-2		1.9×10^{-2}
Solv-1		0.30
Solv-2		1.2×10^{-2}

第2層：中間層

微粒子沃臭化銀 (AgI 1.0モル%、

球相当径0.07μm)

	銀塗布量	0.15
ゼラチン		1.00
ExC-4		6.0×10^{-2}
Cpd-3		2.0×10^{-2}

第3層：第1赤感乳剤層

特開平4-184435 (83)

沃臭化銀乳剤 (Agl 5.0モル%、

表面高Agl型、球相当径0.9 μ m、

球相当径の変動係数21%、

平板状粒子、直径/厚み比7.5)

銀塗布量 0.55

沃臭化銀乳剤 (Agl 4.0モル%、

内部高Agl型、球相当径0.4 μ m、

球相当径の変動係数18%、

十四面体粒子)

銀塗布量 0.52

ゼラチン

1.90

ExS-1 4.5 $\times 10^{-4}$ モル

ExS-2 1.5 $\times 10^{-4}$ モル

ExS-3 4.0 $\times 10^{-5}$ モル

ExC-1 0.25

ExC-6 0.51

ExC-3 1.0 $\times 10^{-2}$

ExC-4 2.3 $\times 10^{-2}$

ExC-7 0.105

Solv-1 0.38

板状粒子、直径/厚み比6.0)

銀塗布量 1.50

ゼラチン

1.20

ExS-1 2.0 $\times 10^{-4}$ モル

ExS-2 6.0 $\times 10^{-5}$ モル

ExS-3 2.0 $\times 10^{-5}$ モル

ExC-2 8.5 $\times 10^{-2}$

ExC-5 7.3 $\times 10^{-2}$

ExC-7 1.5 $\times 10^{-2}$

Solv-1 0.12

Solv-2 0.12

第6層：中間層

ゼラチン

1.00

Cpd-4 8.0 $\times 10^{-2}$

Solv-1 8.0 $\times 10^{-2}$

第7層：第1緑感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (Agl 5.0モル%、

表面高Agl型、球相当径0.9 μ m、

球相当径の変動係数21%、

平板状粒子、直径/厚み比7.0)

第4層：第2赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (Agl 8.5モル%、

内部高Agl型、球相当径1.0 μ m、

球相当径の変動係数25%、

板状粒子、直径/厚み比3.0)

銀塗布量 0.90

ゼラチン

1.00

ExS-1 3.0 $\times 10^{-4}$ モル

ExS-2 1.0 $\times 10^{-4}$ モル

ExS-3 3.0 $\times 10^{-5}$ モル

ExC-1 0.08

ExC-6 0.06

ExC-2 6.2 $\times 10^{-2}$

ExC-4 4.0 $\times 10^{-2}$

ExC-7 3.0 $\times 10^{-2}$

Solv-1 0.10

第5層：第3赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (Agl 11.3モル%、

内部高Agl型、球相当径1.4 μ m、

球相当径の変動係数28%、

銀塗布量 0.41

沃臭化銀乳剤 (Agl 4.0モル%、

内部高Agl型、球相当径0.4 μ m、

球相当径の変動係数18%、

十四面体粒子)

銀塗布量 0.23

ゼラチン

1.20

ExS-4 5.0 $\times 10^{-4}$ モル

ExS-5 2.0 $\times 10^{-4}$ モル

ExS-6 1.0 $\times 10^{-4}$ モル

ExM-1 0.30

ExM-7 0.25

ExM-2 0.10

ExM-5 2.6 $\times 10^{-2}$

Solv-1 0.30

Solv-3 1.5 $\times 10^{-1}$

Solv-4 0.25

第8層：第2緑感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (Agl 8.5モル%、

内部高Agl型、球相当径1.0 μ m、

特開平4-184435(84)

球相当径の変動係数25%、

板状粒子、直径/厚み比3.0)

	銀塗布量	0.65
ゼラチン		0.70
ExS-4		3.5×10^{-4} モル
ExS-5		1.4×10^{-4} モル
ExS-6		7.0×10^{-5} モル
ExM-8		0.21
ExM-2		7.1×10^{-3}
ExM-3		2.6×10^{-2}
Solv-1		0.35
Solv-4		7.0×10^{-2}

第9層：中間層

ゼラチン	0.50
Solv-1	2.0×10^{-2}

第10層：第3感光乳剤層

沃臭化銀乳剤(AgI 11.3モル%、

内部高AgI型、球相当径1.4 μ m、

球相当径の変動係数28%、

板状粒子、直径/厚み比6.0)

球相当径の変動係数25%、

平板状粒子、直径/厚み比7.0)

	銀塗布量	0.40
ゼラチン		1.00
ExS-7		3.0×10^{-4} モル
ExY-1		0.60
ExY-2		2.2×10^{-2}
Solv-1		0.04
Solv-4		0.05

第14層：第2青感光乳剤層

沃臭化銀乳剤(AgI 19.0モル%、

内部高AgI型、球相当径1.0 μ m、

球相当径の変動係数16%、

八面体粒子)

	銀塗布量	0.39
ゼラチン		0.35
ExS-7		2.0×10^{-4} モル
ExY-1		0.22
Solv-1		2.2×10^{-2}
Solv-4		1.1×10^{-2}

銀塗布量 1.30

ゼラチン 1.20

ExS-4 2.0×10^{-4} モルExS-5 8.0×10^{-5} モルExS-6 8.0×10^{-5} モルExM-4 4.5×10^{-2} ExM-6 1.0×10^{-1} ExC-2 4.5×10^{-2} Cpd-5 1.0×10^{-2}

Solv-1 0.25

第11層：イエローフィルター層

ゼラチン 0.50

Cpd-6 5.2×10^{-2}

Solv-1 0.12

第12層：中間層

ゼラチン 0.45

Cpd-3 0.10

第13層：第1青感光乳剤層

沃臭化銀乳剤(AgI 2モル%、

均一AgI型、球相当径0.55 μ m、

第15層：中間層

微粒子沃臭化銀(AgI 2モル%

均一AgI型、球相当径0.13 μ m)

銀塗布量 0.20

ゼラチン 0.36

第16層：第3青感光乳剤層

沃臭化銀乳剤(AgI 14.0モル%、

内部高AgI型、球相当径1.5 μ m、

球相当径の変動係数18%、

板状粒子、直径/厚み比5.0)

銀塗布量 1.65

ゼラチン 1.00

ExS-8 1.5×10^{-4} モル

ExY-1 0.21

Solv-1 3.2×10^{-2}

第17層：第1保護層

ゼラチン 1.80

UV-1 0.13

UV-2 0.21

Solv-1 1.0×10^{-2}

1.0×10^{-2}

· 微粒子氯化銀 (球相当径 0. 07 μ m)

鍍鑄布量 0.36

ゼラチン

0.70

B-1 (直径 1.5 mm)

 2.0×10^{-2}

B-2 (直径 1.5 μm)

0. 1 5

B - 3

$$3.0 \times 10^{-2}$$

W - 1

 2.0×10^{-2}

H - 1

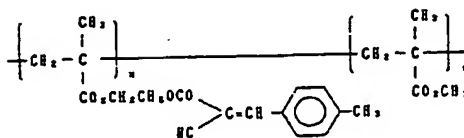
0.35

C p d - 7

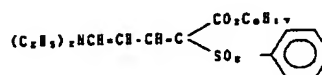
P. 50

この試料には、1、2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（ゼラチンに対して平均200ppm）、*n*-ブチル-*p*-ヒドロキシベンゾエート（同約1,000ppm）、および2-フェノキシエタノール（同約10,000ppm）が添加された。さらにB-4、B-5、W-2、W-3、F-1、F-2、F-3、F-4、F-5、F-6、F-7、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13および鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリ

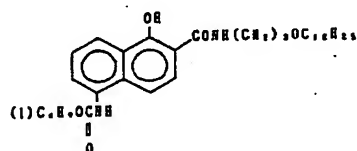
U V - 1


$$x : y = 7 : 3 \text{ (质量比)}$$

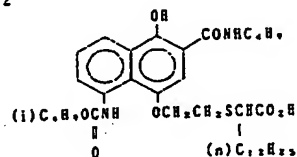
U V - 2



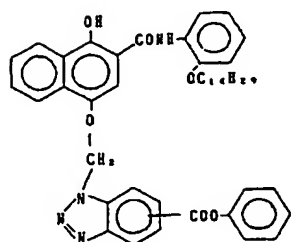
E x C - 1



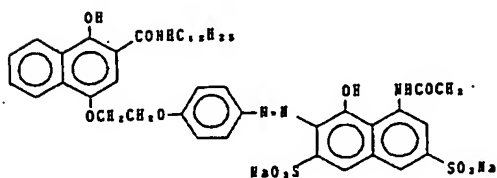
E x C - 2



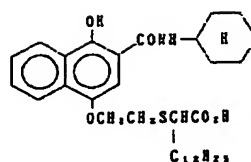
E x C - 3



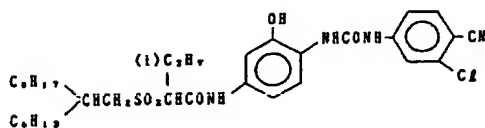
E x C - 4



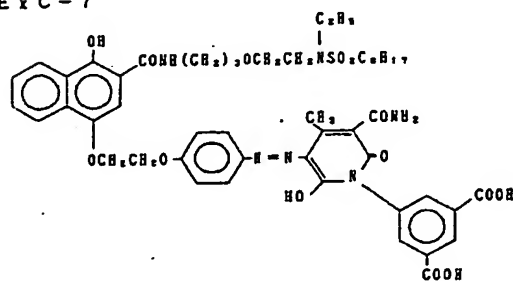
E x C - 5



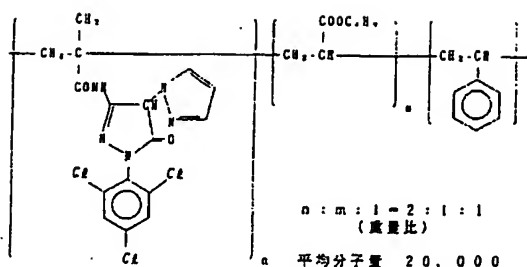
E x C - 6



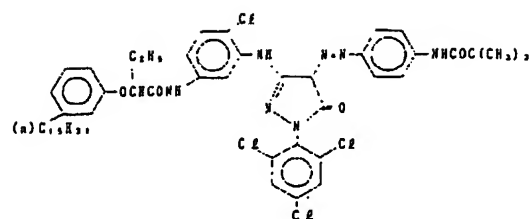
E x C - 7



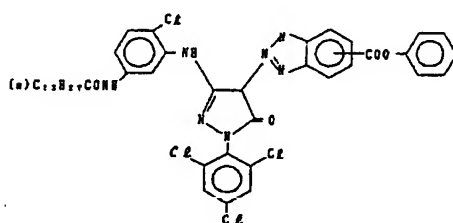
Ex M-1



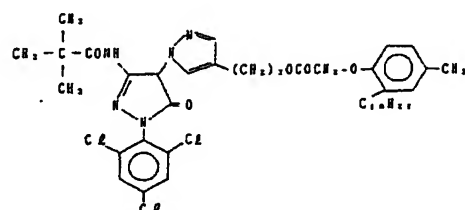
Ex M-3



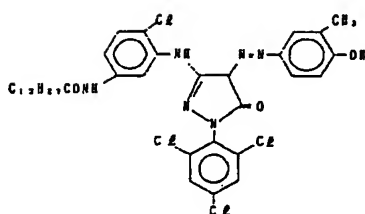
Ex M-2



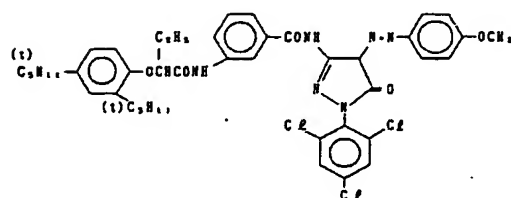
Ex M-4



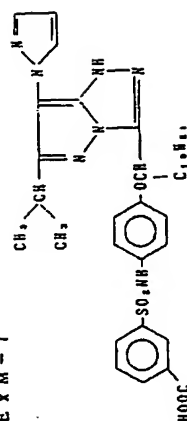
Ex M-5



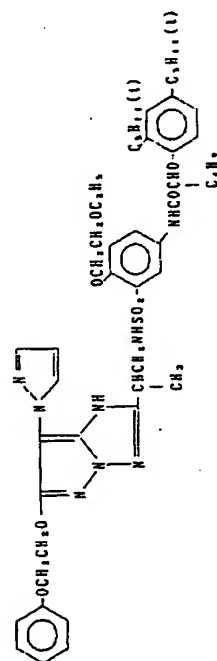
Ex M-6



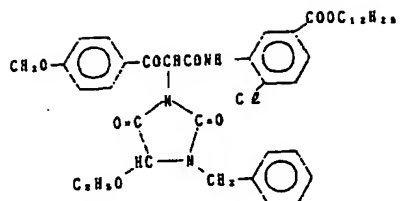
Ex M-7



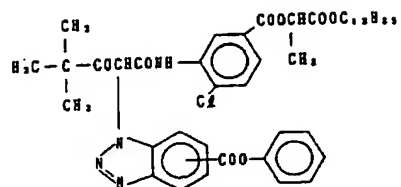
Ex M-8



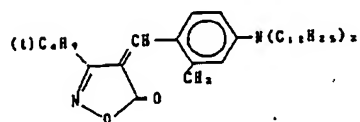
Ex Y-1



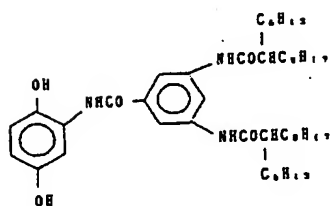
Ex Y-2



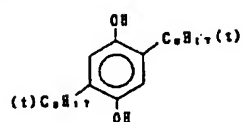
Cpd-1



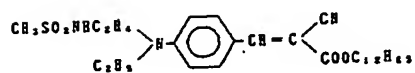
Cpd-4



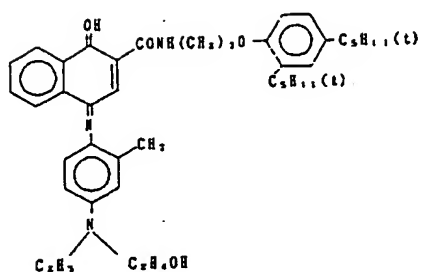
Cpd-5



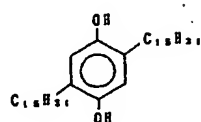
Cpd-6



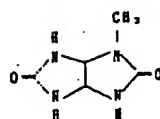
Cpd-2



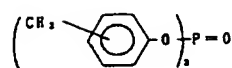
Cpd-3



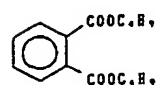
Cpd-7



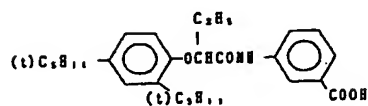
Solv-1



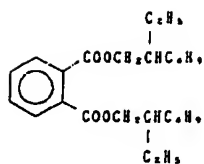
Solv-2



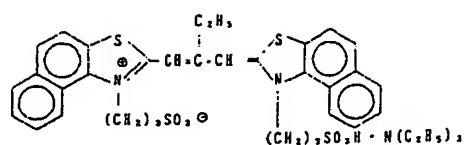
Solv-3



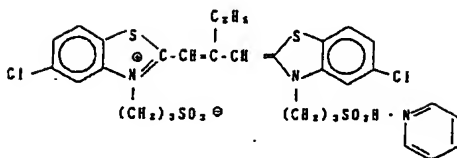
S o l v - 4



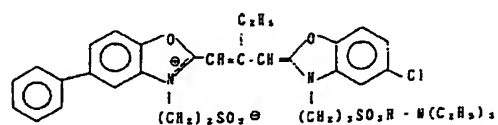
E x S - 3



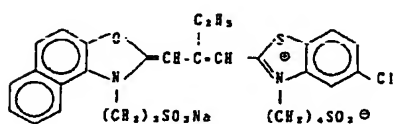
E x S - 1



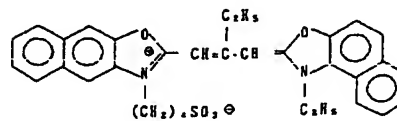
E x S - 4



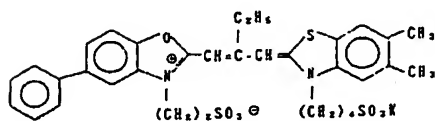
E x S - 2



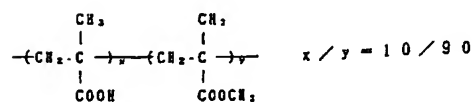
E x S - 5



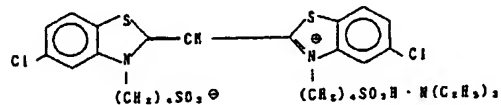
E x S - 6



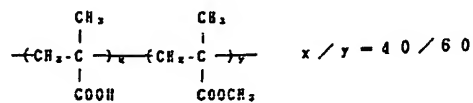
B - 1



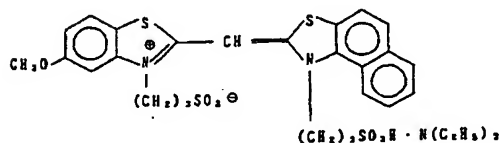
E x S - 7



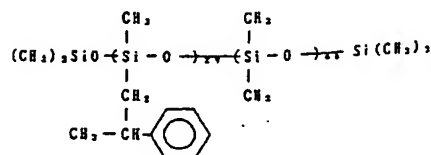
B - 2



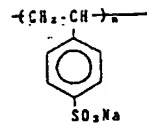
E x S - 8



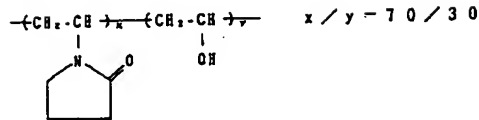
B - 3



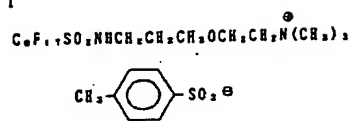
B - 4



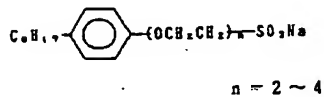
B - 5



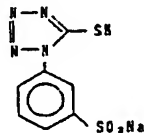
W - 1



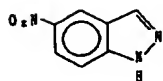
W - 2



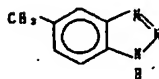
F - 3



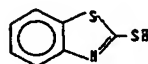
F - 4



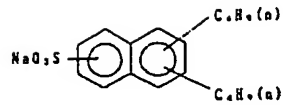
F - 5



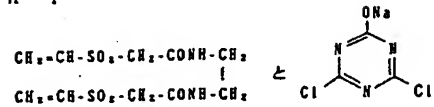
P - 6



W - 3

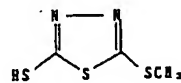


H - 1

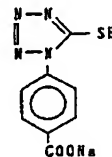


の 2 : 1 (モル比) 混合

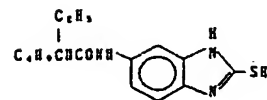
F - 1



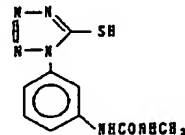
F - 2



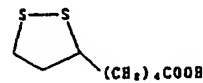
F - 7



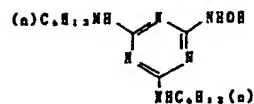
F - 8



F - 9

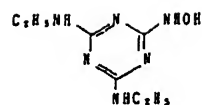


F - 10

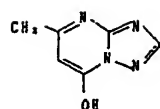


特開平4-184435 (70)

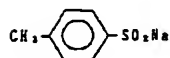
F-11



F-12



F-13



続いて、試料101の青感乳剤層の第13層、第14層、第16層に用いているEx Y-1、Ex Y-2を第1-1表に示すように変更し、等モル置置き換え、さらに第1-1表に示した試料Noの偶数No (試料102、104、106、108、110) には第1-2に示すように本発明の前記一般式(C)で表わされる漂白促進剤放出化合物を添加してそれぞれの試料を作製した。

第1-1表

試料No	青感乳剤層		
	第13層	第14層	第16層
101、102	Ex Y-1 Ex Y-2	Ex Y-1	Ex Y-1
103、104	カプラー(a) カプラー(b)	カプラー(a)	カプラー(a)
105、106	Ex Y-1 A-33	Ex Y-1	Ex Y-1
107、108	B-1 Ex Y-2	B-1	B-1
109、110	B-1 A-33	B-1	B-1

第1-2表

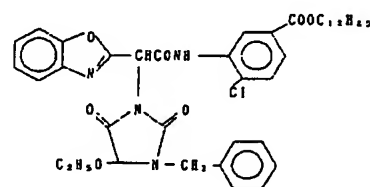
試料No	赤感乳剤層		緑感乳剤層		青感乳剤層	
	第3層	第4層	第5層	第7層	第8層	第10層
102	5.0×10 ⁻³ 5.0×10 ⁻³ 5.0×10 ⁻³ C-(71)		5.0×10 ⁻³ 5.0×10 ⁻³ 3.0×10 ⁻³ C-(64)		3.0×10 ⁻³ 3.0×10 ⁻³ 1.0×10 ⁻³ C-(18)	
104						
106						
108						
110						

漂白促進剤放出化合物の添加量は (モル/μl) である。

カプラー (a)

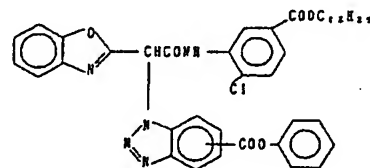
特開平1-233452号記載の例示カプラー

(1)に類似のカプラー



カプラー (b)

特開平2-28645号記載の例示カプラー(10)



作製したこれら試料は35mm巾に裁断・加工し、下記に記載の処理を実施して、その性能評価を行った。

(1-1) 写真性

白光のウェッジ露光(光源の色温度4800°K)を与え、下記に記載の処理工程に従って処理を実施し、得られた色画像を青色(B)光、緑色(G)光及び赤色(R)光で濃度測定を行い、それぞれの特性曲線を得た。これらの特性曲線から、最小濃度(Dmin)+0.2の濃度を与える露光量の逆数の対数値を求め(感度、S)、試料101を基準にして、その差(ΔS_1)を算出した。

次に、感度(S)点から高露光側へ $\log E=1.5$ の露光量のところの濃度値(D)を読みとり、同じく試料101を基準にとり、その濃度差(ΔD_1)を求めた。

これらそれぞれ算出した値のうち、B光で測定した結果を第1-3表に示す。

(1-2) 画質

次に、処理液の組成を記す。

(発色現像液)

	(単位g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0
1-ヒドロキシエチリデン-	
1,1-ジホスホン酸	3.0
亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
ヨウ化カリウム	1.5mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)	4.5
-2-メチルアニリン硫酸塩	
水を加えて	1.0ℓ
pH	10.05
(漂白液)	
	(単位g)
エチレンジアミン四酢酸第二	100.0
鉄ナトリウム三水塩	

(a) 粒状性

前述の(1-1)と同様の露光を与え、処理を行い、直径が48mmのアーチャーを使用し、慣用の方法で最小濃度+0.5のイエロー濃度部分のRMS値を評価した。

(b) 鮮鋭度

白光でMTFパターンを用いて露光を与え、(1-1)に記載の処理を行い、得られた画像のイエロー色像についてそのMTF値を測定した。これらの結果はまとめて第1-3表に示す。

処理方法

工程	処理時間	処理温度
発色現像	3分15秒	38℃
漂白	6分30秒	38℃
水洗	2分10秒	24℃
定着	4分20秒	38℃
水洗 (1)	1分05秒	24℃
水洗 (2)	1分00秒	24℃
安定	1分05秒	38℃
乾燥	4分20秒	55℃

エチレンジアミン四酢酸二ナ	10.0
トリウム塩	
臭化アンモニウム	140.0
硝酸アンモニウム	30.0
アンモニア水(27%)	6.5ml
水を加えて	1.0ℓ
pH	6.0
(定着液)	
	(単位g)
エチレンジアミン四酢酸二ナ	0.5
トリウム塩	
亜硫酸ナトリウム	7.0
重亜硫酸ナトリウム	6.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液	170.0ml
(700g/ℓ)	
水を加えて	1.0ℓ
pH	6.7
(安定液)	
	(単位g)
ホルマリン(37%)	2.0ml

ポリオキシエチレン-p-モノ 0.3
 ノニルフェニルエーテル
 (平均重合度10)
 エチレンジアミン四酢酸二ナ 0.05
 トリウム塩
 水を加えて 1.0ℓ
 pH 5.0-8.0

第1-3表

試料No.	写 真 性		粒 状 性 ($\times 10^3$)	鮮 鋭 度 (251nm/μm)
	ΔS,	ΔD,		
101(比較例)	0.00 (基準)	0.00 (基準)	65.5	83
102()	-0.03	-0.05	65.3	84
103()	+0.02	+0.05	65.0	84
104()	-0.02	0.00	64.8	85
105()	+0.03	+0.07	64.7	86
106(本発明)	+0.03	+0.07	64.3	87
107(比較例)	+0.05	+0.15	64.4	86
108(本発明)	+0.05	+0.16	64.0	88
109(比較例)	+0.09	+0.24	64.0	88
110(本発明)	+0.09	+0.25	63.5	90

第1-3表の結果から、本発明の構成要件である一般式(1)及び一般式(C)で表わされるカプラーを含有する試料106、108、110は、比較試料の102、104に比べ、高い感度及び高い発色濃度を与える優れた写真性を示し、かつ粒状性及び鮮鋭度に関しても改良し優れた画質改良効果を与えるカプラーであることが明らかである。

加えて、本発明の一般式(1)と一般式(C)で表わされるカプラーの使用は、比較試料においては一般式(C)で表わされるカプラーの使用により感度及び発色濃度の低下が生じ、画質の改良効果は小さいのに対し(試料101と102、試料103と104の比較)、本発明の構成では感度や発色濃度の低下がなく、しかも画質の改良効果は比較試料に比べ大きい(試料105と106、試料107と108、試料109と110の比較)という優れた性能を示すことがわかる。

実施例2

実施例1で作製した試料を用い、実施例1と同

様の露光を与えた試料を下記に示す処理方式でシネ式自動現像機を用いて処理を行った。その後、別途像露光を与えたこれらの試料を使用し、漂白液の累積補充量が母液タンク容量の3倍量補充されるまで処理を行ってから、再度上述と同じ露光を与えた試料及び各試料の感光性ハロゲン化銀の全塗布量の80%が現像機になるよう露光量を調整して均一な露光を与えた試料を処理した。

処理工程

工 程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分00秒	37.5℃	20ml	10ℓ
漂 白	30秒	38.0℃	4.5ml	5ℓ
漂白定着	30秒	38.0℃	—	5ℓ
定 着	30秒	38.0℃	30ml	5ℓ
水洗(1)	20秒	38.0℃	—	5ℓ
水洗(2)	20秒	38.0℃	30ml	5ℓ
安 定	20秒	38.0℃	20ml	5ℓ
乾 燥	1分	55℃		

*補充量は35mm巾1m長さ当りの量

水洗は(2)から(1)への同流方式で水洗(1)槽のオー

バーフロー液は全部定着槽へ流入した。

また、漂白槽及び定着槽のオーバーフロー液は全部漂白定着槽へ流入した。

なお、現像液の漂白工程への持ち込み量、および定着液の水洗工程への持ち込み量は35mm巾の感光材料1m長さ当たりそれぞれ2.5ml、2.0mlであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも5秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

なお、漂白槽、漂白定着槽、定着槽は、それぞれ開口率が0.02であった。

また処理に用いた自動現像機の脱排はイフキマグネットポンプを使用し、ラックの外側から内側に向って直径1.2mmの穴から吹き出した噴流を約10mmの距離で感光材料の乳剤面に当てることにより行った。

各槽に用いたポンプの大きさと流量および吹き出し口の数を以下に示す。

工 程	ポンプ	流量(ℓ/分)	吹き出し口の数
発色現像	ND-20	15	54

特開平 4-184435 (73)

濃 白 NO-20	15	54
定 着 NO-20	15	54
水洗 ① NO-10	8	36
水洗 ② NO-10	8	36
安 定 NO-10	8	36

各槽の蒸発分に相当する量は毎日加水し、蒸発補正を行った。

なお処理中のみ、漂白液をエアレーションするようにした。

以下に処理液の組成を示す。

(現像液)	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン		
五酢酸	2.0	2.0
1-ヒドロキシエチリデン		
-1, 1-ジホスホン酸	3.0	3.2
亜硫酸ナトリウム	4.0	5.8
炭酸カリウム	40.0	40.0
臭化カリウム	1.3	0.4
ヨウ化カリウム	1.5mg	—
ヒドロキシルアミン塩		

エチレンジアミン四酢酸		
ニアンモニウム塩	18	54
亜硫酸アンモニウム	20.0	60
チオ硫酸アンモニウム水溶液		
(700 g/l)	280.0ml	840.0ml
イミダゾール	25 g	75 g
水を加えて	1.0 l	1.0 l
pH	7.4	7.45

(漂白定着液)

上記の漂白液：定着液が1：6の容積比で混合したものを母液とし、前述の漂白液と定着液のオーバーフロー液を全て漂白定着液槽に導入して処理を実施した。

(水洗水) 母液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローマアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライトIRA-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウムおよびマグネシウムイオン濃度を3 mg/l以下に処理し、続いて二塩化イ

酸塩	2.4	3.6
2-ノチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン		
硫酸塩	4.5	6.4
水を加えて	1.0 l	1.0 l
pH(水酸化カリウム(50%)で調整)	10.05	10.15

(漂白液) 母液 (g) 補充液 (g)

1. 3-プロピレンジアミン

四酢酸第二級アンモニウム

-水塩	110	220
臭化アンモニウム	70	140
硝酸アンモニウム	20	40
酢酸(98%)	30	60
ヒドロキシ酢酸	60	120
水を加えて	1000ml	1000ml
pH(アンモニア水(27%)で調整)	3.8	2.5

(定着液) 母液 (g) 補充液 (g)

ソシアスール酸ナトリウム20 mg/lと硫酸ナトリウム150 mg/lを添加した。この液のpH6.5~7.5の範囲にあった。

(安定液) 母液、補充液共通(単位g)

ホルマリン(37%)	1.2 ml
界面活性剤	0.4
$[C_{10}H_{11}-O-(CH_2CH_2O)_{10}H]$	
エチレンジアミン四酢酸二	
ナトリウム二水塩	0.05

水を加えて	1 l
pH	5.0~7.0

以上の各処理液を用いて、前記した条件で処理を行った。なお、蒸発補正の水は水洗水と同じものを用いた。

処理して得られた試料は濃度測定を行い、次の性能の評価を行った。

(2-1) 連続処理による写真性の変動

実施例1の(1-1)に記載した方法に準じて、それぞれの感度を求め、各試料について連続処理開始前と終了後の感度差(ΔS₁)を、連続処理開

始前の値を基準にして算出した。

(2-2) 脱銀性

均一な露光を与えて処理した試料について、処理後の試料に残存する銀量を蛍光X線分析法により定量化した。なお、比較のために同様の露光を与えた試料について、実施例1に記載の処理を行い同じく残存銀量を定量化し、その結果を第2表に併記した。

(2-3) 色像堅牢性

(2-1)の連続処理終了後に処理した試料を用い、これらの試料を80℃、70%RHの条件下に7日間保存し、テスト開始前の最小濃度+1.2の濃度を与える露光量のところのテスト終了後の濃度を読みとり、テスト開始前の濃度との比を求め、その百分率を算出した。示した値は高い値ほど堅牢であることを表わす。

一方、同一試料を用い実施例1に記載した処理を実施して、同条件で色像堅牢性の評価を行った。

これら(2-1)～(2-3)の結果はまとめて第2表に示す。

試料No	連続処理時 (ΔS_n)	露光量 (mg/ml)		色像堅牢性 (%)	
		実施例1 の処理	本発明 の処理	実施例1 の処理	本発明 の処理
101(比較例)	-0.04	2.9	3.8	7.8	7.3
102()	-0.07	2.2	3.0	7.6	7.0
103()	-0.03	2.8	3.7	8.1	7.8
104()	-0.06	2.1	2.9	8.0	7.6
105()	-0.02	2.5	3.0	8.3	8.2
106(本発明)	-0.02	1.4	1.4	8.4	8.4
107(比較例)	-0.01	2.0	2.2	8.9	9.0
108(本発明)	0.00	9	9	9.0	9.1
109(比較例)	0.00	1.7	1.7	9.2	9.3
110(本発明)	0.00	5	5	9.4	9.5

第2表から、本発明の前記一般式(1)で表わされるカプラーは、連続処理時の写真性変動、脱銀性色像堅牢性が比較カプラーに比べ良好であることは試料105、107、109と試料101、103から明らかであるが、前記一般式(1)と一般式(C)で表わされるカプラーを併用する本発明の構成にしたとき、連続処理時の写真性変動は小さくしかも一般式(C)の使用による変動の悪化がなく、発色現像処理後の処理工程の全処理時間が2分30秒に短縮された処理においても脱銀性、色像堅牢性に優れていてしかも劣化させることがないことが第2表に示したデータから読みとることができる。

実施例3

実施例1の試料101における青感乳剤層の第13、14、16層のExY-1、ExY-2を第3-1表に示すように本発明の一般式(1)で表わされるカプラーに等モル置置き換え、さらに、赤感乳剤層(第3～5層)、緑感乳剤層(第7、8、10層)、青感乳剤層(第13、14、16

層)に本発明の一般式(C)で表わされる化合物を第3-2表に示すように添加して試料を製作した。

第3-1表

試料No	青感乳剤層		
	第13層	第14層	第16層
301	ExY-1 A-40	ExY-1	ExY-1
302	ExY-1 A-35	ExY-1	ExY-1
303	ExY-1 A-39	ExY-1	ExY-1
304	ExY-1 B-15	ExY-1	ExY-1
305*	ExY-1 A-51/A-29・1/2	ExY-1	ExY-1
306	A-9 ExY-2	A-9	A-9
307	B-35 ExY-2	B-35	A-16
308	A-20 ExY-2	A-4	A-4
309*	A-14/B-35・1/2 A-37	A-14/B-35・1/1	A-14/B-35・2/1
310*	B-49 B-13/B-53・1/1	A-10	A-14

* 混合比はモル比を示す。

試料 No.	赤感光層				緑感光層				青感光層			
	第3層	第4層	第5層	第6層	第7層	第8層	第9層	第10層	第11層	第12層	第13層	第14層
301	C-(61) 6.0	C-(61) 5.0	C-(61) 5.0	C-(61) 5.0	C-(61) 6.0	C-(61) 5.0	C-(61) 5.0	C-(61) 3.0	C-(61) 3.0	C-(61) 3.0	C-(61) 3.0	C-(61) 1.0
302	C-(62) 8.0	C-(62) 5.0	C-(62) 5.0	C-(62) 5.0	C-(62) 6.0	C-(62) 5.0	C-(62) 5.0	C-(62) 3.0	C-(62) 3.0	C-(62) 3.0	C-(62) 3.0	C-(62) 1.0
303	C-(63) 6.0	C-(63) 5.0	C-(63) 5.0	C-(63) 5.0	C-(63) 6.0	C-(63) 5.0	C-(63) 5.0	C-(63) 3.0	C-(63) 3.0	C-(63) 3.0	C-(63) 3.0	C-(63) 1.0
304	C-(64) 8.0	C-(64) 5.0	C-(64) 5.0	C-(64) 5.0	C-(64) 7.0	C-(64) 4.0	C-(64) 3.0	C-(64) 3.0	C-(64) 6.0	C-(64) 2.0	C-(64) 2.0	C-(64) 1.0
305	C-(65) 6.0	C-(65) 5.0	C-(65) 5.0	C-(65) 5.0	C-(65) 6.0	C-(65) 5.0	C-(65) 5.0	C-(65) 3.0	C-(65) 3.0	C-(65) 3.0	C-(65) 3.0	C-(65) 1.0
306	C-(66) 3.0	C-(66) 7.0	C-(66) 5.0	C-(66) 5.0	C-(66) 7.0	C-(66) 5.0	C-(66) 5.0	C-(66) 2.0	C-(66) 3.0	C-(66) 3.0	C-(66) 3.0	C-(66) 1.0
307	C-(67) 6.0	C-(67) 5.0	C-(67) 5.0	C-(67) 5.0	C-(67) 6.0	C-(67) 5.0	C-(67) 5.0	C-(67) 3.0	C-(67) 3.0	C-(67) 3.0	C-(67) 3.0	C-(67) 1.0
308	C-(68) 8.0	C-(68) 5.0	C-(68) 5.0	C-(68) 5.0	C-(68) 7.0	C-(68) 4.0	C-(68) 3.0	C-(68) 3.0	C-(68) 6.0	C-(68) 2.0	C-(68) 2.0	C-(68) 1.0
309	C-(69) 6.0	C-(69) 5.0	C-(69) 5.0	C-(69) 5.0	C-(69) 6.0	C-(69) 5.0	C-(69) 5.0	C-(69) 3.0	C-(69) 3.0	C-(69) 3.0	C-(69) 3.0	C-(69) 1.0
310	C-(70) 4.0	C-(70) 6.0	C-(70) 5.0	C-(70) 5.0	C-(70) 6.0	C-(70) 5.0	C-(70) 5.0	C-(70) 3.0	C-(70) 3.0	C-(70) 3.0	C-(70) 3.0	C-(70) 1.0

添加量は $\times 10^{-3}$ (モル/㎡)である。

* 混合比はモル比を示す。

なお、試料310には第1層及び第2層にC-(65)をそれぞれ2.0 $\times 10^{-3}$ モル/㎡添加した。

これら作製した試料は実施例2に記載の露光を与え、同様の処理を実施して、その性能を評価したところ、試料301～305は実施例2における試料106と、試料306～308は実施例2における試料108と、試料309、310は実施例2における試料110とほぼ同等の結果が得られ、本発明の構成要件である前記一般式(1)と一般式(C)で表わされるカプラーもしくは化合物を使用した感光材料は連続処理時の写真性の変動が小さく、免色現象処理後の処理工程の全処理時間が短縮された(2分30秒)処理であっても脱膜性、色像堅牢性に優れた性能を示すことが確認できた。

さらに、粒状性、鮮鋭度の両方も良好な結果を示すことが確認できた。

実施例4

実施例1に記載の試料102、104、106、108及び110の第6、9、12、15、17層に前記一般式(S-I)、(S-II)で表わされる化合物を第4-1表に示すようにそれぞれ添

加して試料401～405を作製した。

第4-1表

層 別	一般式(S-I)、(S-II)	
	化合物	添加量(g/㎡)
第6層	S-24	0.02
第9層	S-1	0.02
第12層	S-35	0.10
第15層	S-4/S-40 -2/1(モル比)	0.05
第17層	S-1/S-21 -3/1(モル比)	0.50

これら作製した試料は、先の試料102、104、106、108、110とともに次に示す性能の評価を以下に示す処理ステップで、別途露光を与えたこれらの試料を用い漂白液の異相補充量が母液タンク容量の3倍量補充されるまで処理したランニング液を用いて処理した。

(4-1) 感材の経時安定性

各試料の2組を用意し、実施例1と同様に白光のウェッジ露光を与えてから、1組の試料は50

特開平 4-184435 (76)

イエロー色像について得た結果を第 4-2 表に示す。

処理ステップ

工 程	処 理 温 度	時 間	補 充 量*	タンク容量
発色現像	37.8℃	3' 15"	2 l	5 l
漂白	38.0℃	45"	4.5	2 l
定着 ①	38.0℃	45"	(2 タンク) (同流方式) 3 0	2 l
定着 ②	38.0℃	45"		2 l
安定 ①	38.0℃	20"	(3 タンク) (同流方式)	1 l
安定 ②	38.0℃	20"		1 l
安定 ③	38.0℃	20"	3 5	1 l
乾 燥	5 5℃	1' 00"		

* 補充量: 3.5 mm 巾の感光材料 1 m 長さ当り。

尚使用した自動現像機の定着タンク内には、特開昭 62-183460 号第 3 ページに記載の噴流機構装置が具備され、感光材料の乳剤面に対し定着液の噴流を衝突させながら処理を行った。

(発色現像液)

て、30%RHの条件下に7日間保存し、もう1組は5で、30%RHに7日間保存したのち、この2組を同時に処理し、いわゆる潜像の経時安定性を調べた。処理済みの試料は濃度測定を行い、それぞれ実施例1に準じて感度(S)を求め、同一試料間の5で保存試料の値を基準にしてその感度差(ΔS_1)を算出して評価を行った。B光で測定して得た結果を第4-2表に示す。

(4-2) 色像堅牢性

白光のウェッジ露光を与えてから、先に述べたランニング液を用いて処理し、もう一方では実施例1に記載した処理方法に従って処理を行い、2組の色画像を得た。

これらの試料は濃度測定を行い、それぞれの特性曲線を得、続いてこれらの試料は蛍光灯の下に30日間曝光し、色像の光堅牢性を調べた。評価はテスト前の最小濃度+1.2の濃度を与える露光量のところのテスト終了時の濃度を測定し、実施例2の色像堅牢性評価法と同様にその比(百分率)を求めた。

	母液(g)	補充液(g)
ヒドロキシエチルイミノ	5.0	6.0
二酢酸		
亜硫酸ナトリウム	4.0	5.0
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.3	0.5
ヨウ化カリウム	1.2mg	—
ヒドロキシルアミン塩	2.0	3.6
酸塩		
4-(N-エチル-N-	$1.0 \times 10^{-2} \text{ g}$	$1.3 \times 10^{-2} \text{ g}$
β -ヒドロキシエチル		
アミノ)-2-メチル		
アニリン硫酸塩		
水を加えて	1.0 l	1.0 l
pH	10.00	10.15

(漂白液)

	母液(g)	補充液(g)
1,3-ジアミノプロパ	130	190
ン四酢酸第二鉄塩		
1,3-ジアミノプロパ	3.0	4.0

ン四酢酸		
臭化アンモニウム	85	120
酢酸	50	70
硝酸アンモニウム	30	40
水を加えて	1.0 l	1.0 l
酢酸とアンモニアで		
pH調整	pH 4.3	pH 3.5

(漂白液)

	母液(g)	補充液(g)
1-ヒドロキシエチリデ	5.0	7.0
ン-1,1-ジホスホ		
ン酸		
エチレンジアミン四酢酸	0.5	0.7
二ナトリウム塩		
亜硫酸ナトリウム	10.0	12.0
重亜硫酸ナトリウム	8.0	10.0
チオ硫酸アンモニウム		
水溶液(700g/l)	170.0 ml	200.0 ml
ロダンアンモニウム	100.0	150.0
チオ尿素	3.0	5.0

第4-2表

試料No	潜像の経時安定性	色像の光堅牢性(%)	
		実施例1の処理	本実施例の処理
102(比較例)	0.10	7.0	6.7
401(")	0.09	7.4	7.0
104(比較例)	0.09	6.8	6.5
402(")	0.08	7.1	6.8
106(本発明)	0.06	7.1	7.1
403(")	0.04	7.7	7.8
108(本発明)	0.04	7.3	7.3
404(")	0.01	8.0	8.1
110(本発明)	0.03	7.5	7.5
405(")	0.00	8.3	8.4

第4-2表の結果か、本発明の構成要件である一般式(1)及び一般式(C)で表わされるカラーを使用した試料106、108、110は比較試料102、104に比べその潜像の経時安定性は良好であるが、本発明の前記一般式(S-1)

3,6-ジチア-1,8- -オクタジオール	3.0	5.0
水を加えて	1.0g	1.0g
酢酸アンモニウムを 加えてpH	6.5	6.7
(安定液)母液、補充液共通		
ホルマリン(37%)	1.2ml	
5-クロロ-2-メチル- 4-イソチアゾリン-3- -オン	6.0mg	
2-メチル-4-イソチア ゾリン3-オン	3.0mg	
界面活性剤	0.4	
$[C_{10}H_{11}O-(CH_2CH_2O)_{1.5}H]$		
エチレングリコール	1.0	
水を加えて	1.0g	
pH	5.0-7.0	

及び(S-II)で表わされる化合物を使用することによりさらに改良し、しかも比較試料に比べその改良効果がより大きく、堅度の変化の小さいことが明らかである。

一方、本発明の試料106、108、110は比較試料102、104に比べその色像は光に対してもやや優れていることがわかるが、本発明の前記一般式(S-1)及び(S-II)で表わされる化合物を使用することにより、比較試料に比べその改良効果がより大きいことが明らかであり、先の潜像の経時安定性の結果も含め本発明の一般式(1)、一般式(C)と一般式(S-1)、(S-II)で表わされる化合物の組み合わせの優れていることがわかる。

さらに、本発明の上述の組み合わせの優れている点は、発色現像処理後の処理工程の全処理時間が短縮された処理を実施しても、その色像の堅牢性は劣化することがなく、むしろ改良することであり、比較試料が劣化するのに比べ著しく異なることが表から明らかである。

なお、連続処理時の写真性の変動の小さいこと、脱銀性、粒状性、鮮鋭度などについては、本発明の一般式(S-1)、(S-II)で表わされる化合物の使用による影響はなく、本発明の構成要件を満たす試料はともに優れた性能を示すことを確認した。

(発明の効果)

本発明の前記一般式(1)で表わされるカラー及び一般式(C)で表わされる化合物を使用した感光材料は、一般式(1)のカラーが有している高いカップリング活性と発色濃度、粒状性や鮮鋭度の改良効果を保持し、一般式(C)の化合物との併用により脱銀性の改良のみならず、さらに一段と優れた粒状性、鮮鋭度を与え、写真性、連続処理における写真性の変動を改善することができる。

さらに、前記一般式(S-1)、(S-II)で表わされる化合物の使用により、潜像の経時安定性、色像の光堅牢性を改良し、発色現像処理後の処理工程の全処理時間を短縮した処理を実施

特開平4-184435 (78)

手続補正書 (自発)

平成 2 年 12 月 19 日

特許庁長官 殿

しても色像堅牢性の劣化がなく、脱銀性にも優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができ、加えて処理時間の短縮された処理方法を提供することができる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

1. 事件の表示 平成 2 年特願第 314526 号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
およびその処理方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520) 富士写真フイルム株式会社
代表者 大 西 賢



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

特許庁

4. 補正命令の日付 自発
平成 2 年 12 月 19 日 (発送日)
5. 補正の対象 明細書
6. 補正の内容
明細書の浄書(内容に変更なし)を提出致します。

手続補正書

平成 3 年 5 月 20 日

特許庁長官 殿

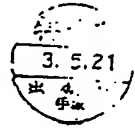
1. 事件の表示 平成 2 年特願第 314526 号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
及びその処理方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520) 富士写真フイルム株式会社
代表者 大 西 賢



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (3406) 2537



万 式
密 考

特開平4-184435 (79)

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の図

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

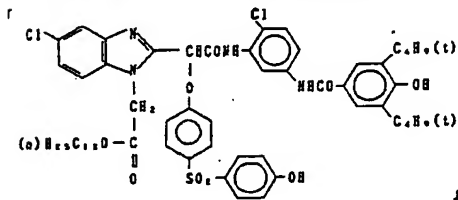
1) 第5頁20行目の

「活である」を

「活性である」

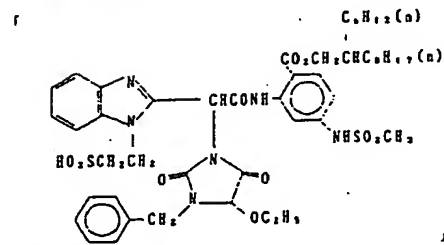
と補正する。

2) 第58頁の(A-22)の化学構造式を



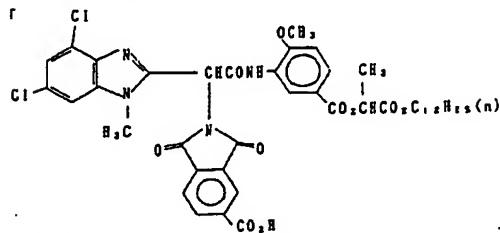
と補正する。

3) 第60頁の(A-25)の化学構造式を



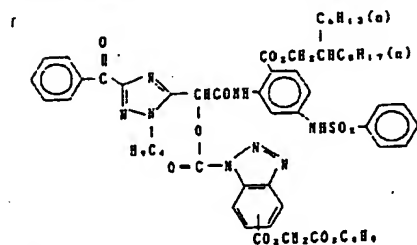
と補正する。

4) 第72頁の(A-49)の化学構造式を



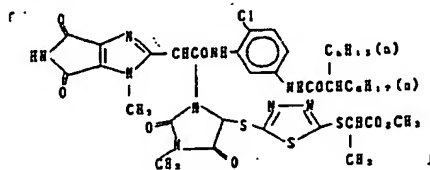
と補正する。

5) 第91頁の(B-32)の化学構造式を



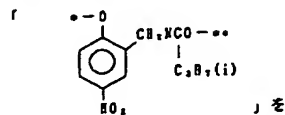
と補正する。

6) 第97頁の(B-44)の化学構造式を

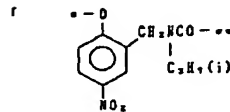


と補正する。

7) 第150頁1行目の

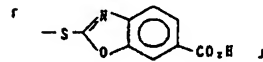
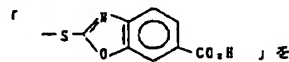


」を



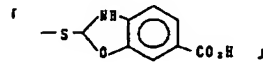
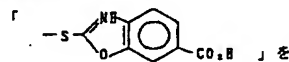
と補正する。

8) 第162頁の



と補正する。

9) 第162頁の



と補正する。

10) 第192頁のC-(71)の化学構造式の後に別紙を挿入する。

特開平 4-184435 (80)

11) 第 303 頁下から 5 行目の

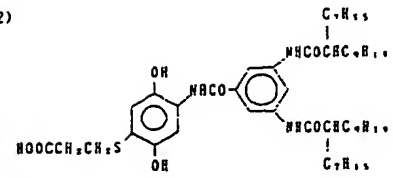
「結果か、」を

「結果から、」

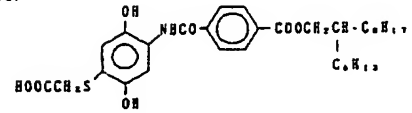
と補正する。

別紙

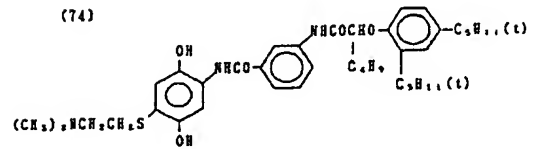
(72)



(73)



(74)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)